Studien über die nichtflüchtigen Fettsäuren und über die Zusammensetzung des Palmkernfettes.

Von

Andreas Burger

aus Kempten.

Studien über die nichtflüchtigen Fettsäuren und über die Zusammensetzung des Palmkernfettes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, Sektion II

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt am 12. Juni 1913 von

Andreas Burger
aus Kempten.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München 1915.
Druck von L. Baeck & Co.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professors Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Wintersemester 1911/12 bis zum Sommersemester 1913 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozenten Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozenten Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Einleitung.

Eine grosse Rolle spielen im Leben und in der Industrie die Ersatzstoffe für die Kuhbutter und für das Schweineschmalz, nämlich die Margarine und die Kunstspeisefette. Unter Margarine versteht man der Milchbutter ähnliche Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt. Zu ihrer Darstellung wurde ursprünglich das sogenannte Oleomargarin verwandt. Dieses wird gewonnen, indem man frischen flüssigen Rindertalg auf 25° abkühlt; dabei scheidet sich ein grosser Teil des im Talg enthaltenen Stearins und Palmitins krystallinisch aus, während der Rest dieser Fette im Olein gelöst bleibt. Man presst nun ab und erhält ein starres Gemisch von Stearin und Palmitin, welches zur Kerzenfabrikation verwandt wird und ein weiches Fett, welches bei gewöhnlicher Temperatur eine der Butter ähnliche Konsistenz hat. Dieses Oleomargarin wird mit circa 25% Milch und unter Zusatz von 10% Sesamöl — laut Vorschrift des Margarinegesetzes vom 15. Juni 1897 — in besonderen Maschinen verarbeitet und dann wie Butter gewaschen, geknetet, gesalzen und endlich gefärbt. Diese Art Margarine herzustellen ist die ursprüngliche; sie liefert die besten Sorten. In neuerer Zeit nun verwendet man zur Fabrikation auch vielfach ausschliesslich Pflanzenfette und es treten an die Stelle von Oleomargarine Kokosfett und andere exotische Pflanzenöle. Hiermit ist ein Gedanke Liebigs zur Ausführung gebracht worden, der bereits die exotischen Pflanzenfette in die Reihe unserer Nahrungsmittel aufgenommen wissen wollte. Wenn diese Idee so lange Zeit unverwirklicht blieb, so ist der Grund hierführ in den grossen technischen Schwierigkeiten zu suchen, welche

die Reinigung dieser Fette bot. Und zwar galt es hier vor allem die Riechstoffe und die freien Fettsäuren zu entfernen. Die geruchbildenden Stoffe dieser Öle, welche aus den niederen Gliedern der Fettsäurereihe, deren Glyceride, sowie aus Aldehydverbindungen bestehen, werden in der Technik jetzt allgemein durch Einleiten überhitzter Wasserdämpfe vertrieben. Da es sich hier nun um die Entfernung auch der letzten Reste der geruchbildenden Stoffe handelt, muss für eine äusserst innige Berührung des Fettes mit den durchstreichenden Wasserdampfströmen gesorgt werden. Dieses sucht man einesteils durch kleine Gefässe, welche nur wenige hundert Kilo zu fassen vermögen, andernteils durch besonders konstruierte Apparate, ähnlich denen, wie sie bei der Spiritusrektifikation Verwendung finden, zu erreichen.

Zur Abstumpfung der freien Fettsäuren verwandte man ursprünglich Magnesia, erst später versuchte man mit Kalk und Natronlauge zu arbeiten, ebenso wird Kalkhydrat in gepulvertem Zustande und auch Kalkmilch häufig verwendet. Die meisten Betriebe arbeiten jetzt mit Natronlauge und Natriumkarbonat, da letzteres insbesondere die Möglichkeit bietet, die gebildeten Seifen an der Oberfläche des Öles abzuscheiden. So ist es denn nach langen Versuchen gelungen, mit diesen Fetten ein der alten Margarine sehr nahekommendes Präparat, die Pflanzenmargarine zu erzielen.

Auch dei der Bereitung der sogenannten Kunstspeisefette, welche hauptsächlich ein Ersatzmittel für Schweineschmalz bieten sollen, sucht man den Ölen vegetabilischen Ursprungs durch Zusatz konsistenterer Fette die äussere Beschaffenheit des Schweineschmalzes zu geben und sie vor allem streichbar zu machen. Neben dem Kokosfett werden auf diese Weise im steigenden Masse auch die feinsten Sorten des Palmkernöles zu Speisezwecken verarbeitet. Infolge der immer grösser werdenden Bedeutung dieser Produkte ist auch das Interese für diese Speisefette sowohl auf rein chemischem als auch insbesondere auf analytischem Gebiete gewachsen.

Es galt vor allem einen tieferen Einblick in ihre Zusammensetzung zu bekommen. Allein bei der Unvollkommenheit der Untersuchungsverfahren ist dies mit grosser Schwierigkeit verbunden und bisher noch nicht gelungen. Heiduschka-Pfizenmaier[1]) studierten in ihrer Arbeit die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren und gaben wichtige Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des Kokosfettes; ihre Arbeit kann ganz allgemein auch für die Untersuchung anderer Fette dienen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, insbesondere über die Bestimmungsmethoden der nichtflüchtigen Fettsäuren einige Klarheit zu schaffen, sie näher zu prüfen, eventuell zu verbessern oder zu erweitern und die hierbei erlangten Erfahrungen bei der Untersuchung des Palmkernfettes, dessen Zusammensetzung noch nicht näher bekannt ist, anzuwenden.

Die Arbeit zerfällt daher in folgende Teile:

I. Über die quantitative Bestimmung einiger Fettsäuren.

II. Kritik der angewandten Methoden.

III. Über die Zusammensetzung des Palmkernfettes.

---

[1]) Heiduschka-Pfizenmaier: Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette. München 1910.

I. Über die Bestimmungsmethoden der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Theoretischer Teil.

In der Analyse der Fette dürften besonders zwei Punkte von grosser Wichtigkeit sein, nämlich die Feststellung der Identität der einzelnen Fettsäuren und ihre genaue quantitative Bestimmung.

Der qualitative Nachweis einer immerhin grossen Zahl von nichtflüchtigen Fettsäuren lässt sich einwandfrei durchführen. Hierfür sind speziell zwei Methoden geeignet, die von Heintz[1]) und die von S. Fachini und W. Dorta[2]).

Das Heintz'sche Verfahren beruht darauf, dass bei fraktionierter Fällung einer alkoholischen Lösung eines Gemisches gesättigter Fettsäuren mit Baryum- oder Magnesiumacetat zunächst die höchstmolekularen Fettsäuren als Baryum- oder Magnesiumsalze ausfallen. Durch Abscheidung der Fettsäuren aus den bei den einzelnen Fraktionen gewonnenen Salzen erhält man Fettsäuren von allmählig abfallenden Molekular-Gewichten. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol können sodann die reinen Säuren gewonnen werden.

Die beiden letztgenannten Verfasser untersuchten das Verhalten fettsaurer Kalisalze gegenüber Aceton vom Siedepunkte 55–56° und fanden, dass aus einer Lösung fettsaurer Kalisalze in Aceton, das Kaliumstearat bei 46° auskrystalli-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1855. 66. 1.
[2]) Chem. Revue der Fette und Harze 1912. 77.

siert, das Kaliumpalmitat dagegen erst bei 30—28° ausfällt, während das Kaliumsalz der Myristinsäure und die Kaliumsalze der anderen niedrigerer molekularen Fettsäuren sowie die der flüssigen ungesättigten Säuren in Lösung bleiben. Die beiden Verfasser versuchten nun auf Grund dieses Verhaltens ein Verfahren zur quantitativen Trennung der beiden letztgenannten Säuren von der Myristinsäure und den andern niedriger molekularen Fettsäuren zu gründen, was ihnen bisher nicht gelungen ist.

Diese beiden Methoden, welche nur bei qualitativen Untersuchungen angewendet werden können, liefern gute Resultate und es gelingt auf diese Weise die festen nicht flüchtigen Säuren einwandfrei zu charakterisieren, wie im praktischen Teile dieser Arbeit gezeigt werden soll. Um die ungesättigten Säuren qualitativ nachzuweisen, kann mit Vorteil die Trennung dieser Säuren nach Farnsteiner[1]) mittels ihrer Baryumsalze angewandt werden. Die Methode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Barytsalze der ungesättigten Säuren in einem Gemisch von Benzol-Alkohol. Während die Salze der Linol- und Linolensäure sich darin lösen, bleibt das Baryumoleat ungelöst. Die in Freiheit gesetzten Säuren können dann noch mittels der Hübl'schen Jodzahlen näher identifiziert werden.

Grosse Schwierigkeit dagegen bereiten die Untersuchungen von Fettsäuregemischen, wenn es gilt, die einzelnen Bestandteile der Mischung quantitativ zu ermitteln. Es existieren zu diesem Zwecke zwar eine Unmenge von Methoden, allein die nach den verschiedensten Verfahren erhaltenen Analysenresultate einer und derselben Fettart oder eines künstlich hergestellten Gemisches differieren oft sehr beträchtlich. Oft kommt es vor, dass manche Methoden überhaupt gänzlich versagen, wie die Lithiummethode von Partheil und Ferié[2]), von der weiter unten noch die Rede sein wird. Der Grund,

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1899. 1.
[2]) Arch. Pharm. 1903. 241. 545 ff.

warum diese Methoden alle mehr oder weniger nicht brauchbar sind, dürfte vor allem daran liegen, dass das Verhalten der einzelnen Fettsäuren, sowie ihrer Salze, von denen auch solche mit organischen Basen in Betracht kommen dürften, gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln bei ihren verschiedenen Konzentrationen noch nicht vollständig bekannt ist. Um die quantitative Bestimmung der Fettsäuren zu fördern, müssten zunächst mehr oder minder weitgehende Studien in dieser Beziehung gemacht werden. Auch wäre es zweckmässig die einzelnen Methoden genau zu prüfen, sie je nach dem Grad ihrer Brauchbarkeit zu ordnen, die mangelhaften unter Umständen zu verbessern oder gänzlich auszuscheiden. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend wurden die im Folgenden enthaltenen Untersuchungen ausgeführt und es wurde versucht, wenigstens in einigen Punkten Klarheit zu schaffen.

Die nichtflüchtigen Säuren lassen sich zunächst in zwei Hauptgruppen einteilen, in die gesättigten und in die ungesättigten Säuren. Ihr chemisches Verhalten ermöglicht praktisch eine Trennung. Um diese zu bewerkstelligen, dienen vor allem zwei Verfahren, das von Lewkowitsch[1]) und dasjenige Farnsteiners.[2])

Lewkowitsch, der seine Angaben auf die von Muters und de Koningh bezw. von Lane[3]) gründet und diese verbessert hat, trennt die Bleisalze der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mittels Aether[4]). In diesem Lösungsmittel sind die Bleiseifen der gesättigten Säuren unlöslich, während die der ungesättigten Säuren sich lösen. — Unter ungesättigten Fettsäuren sind hier nur die flüssigen, wie Oelsäure,

---

[1]) Lewkowitsch. Chemische Technologie und Analyse der Fette 1. 384.

[2]) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussmittel 1898. 1. 390.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1893, 15. 110.

[4]) Siehe auch die Verfahren von Tortelli und Ruggeri, Oudemans, Kremel, Rose, Wallenstein und Fink: König. Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genussm. III 388 ff.

Linolsäure zu verstehen, da die Bleisalze der festen ungesättigten Säuren, wie zum Beispiel das der Erucasäure, die im Rüböl vorkommt, in Aether nur sehr schwer löslich sind. — Eine vollständige quantitativ verlaufende Trennung ist aber auf diese Weise nicht möglich, da wie Lidoff[1]) feststellte, sich auch Bleistearat und Bleipalmitat in Aether lösen. So fand er, dass sich bei Zimmertemperatur in 100 ccm Aether 0,0148 gr Bleistearat und 0,0184 gr Bleipalmitat lösen. Diese Angaben prüfte ich nach und fand sie bestätigt. Es wurden ähnliche Werte gefunden; in 100 ccm Aether lösten sich 0,0167 gr Bleistearat und 0,0191 gr Bleipalmitat. Da nun aber die Löslichkeit der Bleisalze mit dem Fallen der Molekulargewichte steigt, Löslichkeit und Molekulargewicht sich also umgekehrt proportional verhalten, so stellte sich zunächst die Löslichkeit der Bleisalze der Myristin- und Laurinsäure fest. Es lösen sich im Mittel in 100 ccm Aether bei Zimmertemperatur 0,0226 gr von dem Bleisalz der Myristinsäure und 0,0273 gr von dem der Laurinsäure. Dass diese Methode unter solchen Umständen für eine quantitative Trennung der gesättigten von den ungesättigten Säuren nicht in Betracht kommen kann, ist wohl einzusehen, immerhin aber wird sie von einigen Autoren, so von Ubbelohde, Benedikt-Ulzer empfohlen, wenn es gilt sich einen ungefähren Einblick in die Zusammensetzung der nichtflüchtigen Säuren zu verschaffen. Farnsteiner verwendet zur Trennung der Bleisalze Benzol. In heissem Benzol sind sowohl die Salze der gesättigten als auch der ungesättigten Säuren löslich; beim Erkalten auf 8— 12° scheiden sich jedoch die ersteren aus, während die letzteren in Lösung bleiben. Die Anwendung des Benzols hat den Vorteil, dass sich die Seifen der gesättigten Säuren krystallinisch ausscheiden und so leichter zu filtrieren sind, während sie bei Anwendung von Aether als eine schleimig pulverige Masse erhalten werden. Auch diese Methode liefert keine genauen Analysenresultate, wie Farnsteiner selbst an-

[1]) König. Chemie der menschlichen Nahr.- und Genussmittel III. S 389.

gibt. So fand er in abgewogenen Mengen fester und flüssiger Säuren von den ersteren 1,8% mehr, von den letzteren dagegen 1—3% weniger. Lewkowitsch, der dieses Verfahren nachprüfte, fand in einzelnen Fällen Verluste von 6—10% flüssiger Säuren, gegenüber von 3% bei dem Aetherverfahren.

Sehr häufig lässt sich der Gehalt an ungesättigten Säuren aus der Jodzahl mit hinreichender Genauigkeit berechnen. Ist zum Beispiel die Jodzahl des Fettes J_1 und die der ungesättigten Säuren wie Oelsäure, Linolsäure J_2, so ist der Prozentgehalt an ungesättigten Säuren:

$$x = \frac{100 \cdot J_1}{J_2}$$

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen ungesättig-Fettsäuren haben ferner Hazura[1]), sowie Hehner und Mitchell[2]), auch Farnsteiner[3]) Verfahren ausgearbeitet.

Hazura oxydiert die ungesättigten Säuren in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat und sucht die dabei gebildeten Oxydationsprodukte auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser und Aether zu trennen. Das beschriebene Verfahren lässt, wie Lewkowitsch erwähnt, nur unsichere Schlüsse auf die quantitative Zusammensetzung eines Gemisches flüssiger Säuren zu, da ein Teil der angewandten Säuren tiefgreifenden Spaltungen unterliegt, wie zum Beispiel aus der Bildung der zweibasischen Azelainsäure hervorgeht.

Hehner nnd Mitchell, auch Farnsteiner führen die ungesättigten Säuren in ihre Bromprodukte über. Diese bromierten Fettsäuren zeigen wesentliche Unterschiede in ihrem Verhalten gegen die üblichen Fettlösungsmittel, in denen das Bromprodukt der Oelsäure, die Dibromstearinsäure, leicht löslich ist. Die Bromverbindungen der Linol- und Linolensäure sind in einem dieser Lösungsmittel schwer löslich und zwar die der Linolsäure, die Tetrabromstearinsäure, in Petrol-

[1]) L. Ubbelohde. Handbuch der Chemie und Technologie der Fette 1. 245.
[2]) Analyst 1898. 23. 313
[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899. 2. 1.

äther, die der Linolensäure dagegen, die Hexabromstearinsäure, in Aether. Die aus gewissen stark ungesättigten Fettsäuren, wie sie in verschiedenen Tranen vorkommen, entstehenden Oktobromide sind sogar in Benzol schwer löslich.

Ubbelohde[1]) hebt jedoch hervor, dass die gesamten Trennungen mit Hilfe der Bromderivate nur angenäherte Zahlen ergeben. Um endlich die einzelnen festen geättigten Säuren quantitativ zu bestimmen, existieren ausser der weiter unten erwähnten Stearinsäurebestimmung nach Hehner und Mitchell, keine Methoden. Sind jedoch in einem Gemisch nur zwei Säuren vorhanden, so kann man mit Hilfe ihres mittleren Molekulargewichtes den Prozentgehalt an den einzelnen Säuren annähernd durch folgende zwei Gleichungen berechnen:

$$x + y = 100$$

$$\frac{x}{M_1} + \frac{y}{M_2} = 100 \cdot M_3$$

wobei x den Gehalt der einen Säure,

y den Gehalt der anderen Säure,
M_1 das Molekulargewicht der einen Säure,
M_2 das Molekulargewicht der anderen Säure,
M_3 das mittlere Molekulargewicht des Gemisches bedeutet.

Eine quantitative Bestimmungsart, die sich mit Vorteil anwenden lässt und welche gut übereinstimmende Resultate liefert, ist die bereits kurz erwähnte Stearinräurebestimmung, welche Hehner und Mitchell[2]) angegeben haben. Sie scheiden diese Säure aus einem Fettsäuregemisch durch Alkohol ab, den sie bei 0° mit Stearinsäure gesättigt hatten. Im Folgenden wird auf diese Methode näher eingegangen werden.

---

[1]) L. Ubbelohde. Handbuch der Chemie und Technologie der Fette und Öle I 247.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19. 32.

In neuerer Zeit hat Haller[1]) ein Verfahren zur Untersuchung der Fettsäuren vorgeschlagen, welches auf die Überführung der Fettsäuren in ihre Methyl- oder Aethylester und der Trennung dieser Ester durch Destillation beruht.

V. Meyer[2]) hat das Verfahren bei Baumwollsamenöl angewendet nnd damit ein befriedigendes Resultat erzielt.

Zum Schlusse sei noch die Bestimmung der Arachinsäure und Lignocerinsäure nach dem von Tortelli und Ruggeri[3]) abgeänderten Verfahren von Renard[4]) erwähnt.

Die Verfasser trennen die gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren mittels der Bleiäthermethode, lösen sodann die gesättigten Bleiseifen in verdünnter Salzsäure und 90% Alkohol. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung auf Zimmertemperatur scheiden sich bei Gegenwart von Arachisöl zunächst feine Nadeln von Lignocerinsäure und dann perlmutterglänzende Blättchen von Arachinsäure ab. Man filtriert die Säuren ab, löst sie in 90%igen Alkohol, lässt stehen, filtriert wieder, nimmt zuletzt mit absolutem Alkohol auf, verdunstet diesen, trocknet den Rückstand 1 Stunde bei 100°, wägt und bestimmt den Schmelzpunkt.

[1]) Compt. rend. 1906 **143** 657 und 803
[2]) Chem. Ztg. 1907 **31** 793
[3]) Chem. Ztg. 1898 **22** 600
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1873 **12** 231.

Praktischer Teil.

1. Über die quantitative Bestimmung einiger Fettsäuren nach dem von Hehner und Mitchell angegebenen Verfahren.

Wie schon im theoretischen Teil kurz darauf hingewiesen wurde, haben O. Hehner und C. A. Mitchell[1]) in einer ihrer Arbeiten[1]) ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Stearinsäure in Fetten ausgearbeitet. Es beruht auf der Schwerlöslichkeit der Stearinsäure in Alkohol bei 0° und der leichteren Löslichkeit der anderen Fettsäuren, wie Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Oelsäure. H. Kreis und A. Hafner[2]) prüften die Angaben der beiden oben genannten Verfasser nach und fanden sie mit einigen Einschränkungen, die weiter unten angegeben werden[3]), im allgemeinen bestätigt. Die Ausführung dieser Bestimmung ist sehr einfach: In 100 ccm bei 0° mit Stearinsäure gesättigtem Alkohol löst man durch gelindes Erwärmen 0,5—1 gr der Fettsäuren auf und lässt diese Lösung bei 0° über Nacht stehen. Am andern Morgen schüttelt man die Lösung ohne die Temperatur zu ändern um und lässt sie noch eine halbe Stunde stehen.

---

[1]) Siehe Seite 11.

[2]) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussmittel 1903. 6. 22.

[3]) Siehe Seite 16.

Die alkoholische Lösung wird dann mit Hilfe einer besonderen Saugvorrichtung abgesaugt, die es ermöglicht, den Kolben mit der Flüssigkeit auch während des Absaugens im Eiswaser stehen zu lassen. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ccm der schon anfangs erwähnten gesättigten Stearinsäurelösung ausgewaschen, dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Um mich selbst über die Genauigkeit dieser Methode zu orientieren, machte ich zuerst einige Versuche mit reiner Stearinsäure und sodann mehrere mit Gemischen von Stearinsäure mit verschiedenen anderen Säuren.

Ich führe zunächst in Tabelle I die Versuche mit reiner Säure an.

Tabelle I.

Angewandte Menge Stearinsäure	Gefundene Menge Stearinsäure
1,0594 gr	1,0590 gr
0,5322 gr	0,5319 gr
0,1019 gr	0,1021 gr

Auch diese Versuche bestätigen, dass die Methode an sich sehr gute Resultate liefert, wenn weiters keine anderen Säuren als Stearinsäure gegenwärtig sind. Zunächst handelte es sich nun darum zu sehen, ob die Bestimmung ebenso gute Ergebnisse liefert, wenn andere Säuren, die in den natürlichen Fetten vorkommen, zugegen sind, ausser Arachinsäure und Lignocerinsäure, welche bedeutend schwerer löslich sind, als die Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure. Tabelle II gibt darüber Aufschluss.

Tabelle II.

Angewandte Menge Stearinsäure	Beimengung	Gefundene Menge Stearinsäure	Schmelzpunkt
0,5134 gr	0,5003 gr Ölsäure	0,5130 gr	68,5°
0,5441 gr	0,3389 gr Palmitinsäure	0,5440 gr	68,5°
0,5459 gr	0,4310 gr Myristinsäure	0,5463 gr	68,4°
0,5003 gr	je 0,1700 gr Caprylsäure und Capronsäure	0,5005 gr	68,5°
0,5498 gr	je 0,1500 gr Ölsäure Palmitinsäure Myristinsäure	0,5495 gr	68,5°

Kreis und Hafners Angaben bestätigen sich hierdurch und die guten Resultate führen ohne weiteres auf den Gedanken, die übrigen festen Säuren, die in den Fetten häufiger vorkommen, nämlich Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Arachinsäure nach dem gleichen Verfahren quantitativ zu bestimmen. Hehner und Mitchell erwähnen auch in ihrer bereits zitierten Arbeit, dass auch andere Säuren allenfalls Arachinsäure und Palmitinsäure sich auf diese Weise bestimmen liessen, doch sind sie scheinbar nicht weiter darauf eingegangen; denn weder in der vorliegenden noch in einer späteren Arbeit dieser Autoren, noch in diesbezüglichen Arbeiten anderer Forscher konnte über diesen Gegenstand etwas gefunden werden.

Ich habe daher das Verhalten der Säuren bei dieser Bestimmungsmethode genauer studiert und lege im Folgenden die Ergebnisse meiner Untersuchungen nieder. Und zwar will ich beginnen mit der

Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure, welche in vielen pflanzlichen und tierischen Fetten vorkommt, ist in kaltem Alkohol bedeutend

leichter löslich als Stearinsäure. Kreis und Hafner[1]) bestimmten die Löslichkeit der beiden Säuren und fanden folgende Werte:

Es lösen 100 ccm Alkohol von 0° und 95,0 Volumprozenten 0,1249 gr Stearinsäure.

Es lösen 100 ccm Alkohol von 0° und 95,0 Volumprozenten 0,5642 gr Palmitinsäure.

Da jedoch bei den folgenden Untersuchungen Aethylalkohol von 96 Volumprozenten verwandt wurde, so bestimmte ich zuerst die Löslichkeit der Palmitinsäure in der oben angegebenen Weise und fand einen ähnlichen Wert, wie den, welchen Kreis und Hafner angaben. Es lösen sich im Mittel in 100 ccm Alkohol bei 0° und 96 Volumprozenten 0,5733 gr Palmitinsäure.

Zunächst wurde nun eine gesättigte alkoholische Lösung von Palmitinsäure auf folgende Weise hergestellt:

In nicht ganz einem Liter Aethylalkohol von 96% wurden 4 gr reine Palmitinsäure vom Schmelzpunkte 62,8 gelöst und die Lösung 12 Stunden auf 0° abgekühlt. Dabei ist es ratsam, die Lösung von Zeit zu Zeit etwas umzuschütteln, um die Krystallisation zu fördern. Sodann schreitet man zur Filtration. Die voluminös sich abscheidende Palmitinsäure wird mittels eines Büchner'schen Trichters, der ebenfalls auf 0° abgekühlt wurde, möglichst rasch abgesaugt.

Die Filtriermethode, welche Hehner und Mitchell angeben, ist nicht für geeignet gefunden worden. Durch die Saugwirkung werden die Säure-Kryställchen so fest an den Kattun gepresst, dass die Flüssigkeit äusserst langsam filtriert und schliesslich gänzliche Verstopfung eintritt.

Ein langsames Filtrieren ist aber vor allem zu vermeiden, um eine etwaige Temperaturerhöhung und damit eine Lösung ausgeschiedener Säure zu verhindern. Nimmt

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1903. 6. 22.

man endlich zu feinen Kattun, so werden beträchtliche Mengen der abgeschiedenen Säure mitgerissen.

Bei der Filtration mittels des Büchner'schen Trichters sind zwei Abschnitte zu unterscheiden: das Absaugen der klaren Schicht, das rasch vor sich geht und das Absaugen der abgeschiedenen Säure, die sich am Boden des Gefässes befindet, das etwas langsamer verläuft. Das Filtrat der Säure wird getrennt aufgefangen und hernach nochmals einige Zeit auf 0^0 abgekühlt und etwa ausgeschiedene Säure wieder abgesaugt. Während des Absaugens der Säure, das oft, wie oben erwähnt, je nach der Menge der ausgeschiedenen Säure, träge von statten geht, erhöht sich namentlich im warmen Zimmer die Temperatur und es geht ein kleiner Teil wieder in Lösung. So wurden in einem Falle 0,2 gr Säure wieder gelöst. Meist jedoch bleibt auch das zweite Filtrat gleich klar; es können sodann beide Filtrate vereinigt werden und die Lösung ist nunmehr zum Gebrauche fertig.

Die Bestimung selbst geht folgendermassen vor sich:

Man wägt 0,4—1 gr der Säuren ab, versetzt sie mit 100 ccm des gesättigten Alkohols, löst unter gelindem Erwärmen, kühlt zuerst durch kaltes Wasser ab und stellt dann die Lösung 10—12 Stunden ins Eis. Die abgeschiedene Säuremenge filtriert man rasch mittels Büchner'schen Trichters, der ebenfalls auf die Temperatur von 0^0 gebracht wurde, ab; das Filtrat bringt man noch einige Zeit ins Eis, um zu sehen, ob sich etwas Säure gelöst hat; meist bleibt jedoch die Lösung klar. Die abgeschiedene Fettsäure wird sodann von der Nutsche mittels heissem absoluten Alkohols in ein tariertes Kölbchen gelöst, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert und die zurückgebliebene Säure einige Zeit (3 Stunden) bei 100^0 getrocknet und sodann gewogen. Gewichtskonstanz trat immer schon gleich beim ersten Trocknen ein; ein nochmaliges Trocknen und Wägen ist daher überflüssig. Eine Korrektur von 0,0050 gr, wie sie bei Hehner und Mitchell gebräuchlich ist, ist in diesem Falle unangebracht. Nach vorstehender Angabe führte ich

alle meine Versuche, die im Folgenden erwähnt werden, aus und erzielte befriedigende Resultate. Manchem möchte sie vielleicht etwas unverständlich erscheinen, allein in der Praxis führen sich die Manipulationen viel schneller aus.

Ja sie hat gegenüber der von Hehner und Mitchell angewandten Arbeitsweise sogar einige Vorteile voraus. Einen führte ich schon oben an, nämlich den Wegfall der Korrektur. Dann ist vor allem ein vollkommenes Trennen des Niederschlages vom gesättigten Alkohol möglich, ein Umstand, der mir bei der Kattunvorrichtung nie gänzlich gelang, überhaupt schwer zu erlangen ist und man hierbei immer Gefahr läuft zuviel zu finden. Es wurden nun wieder Versuche mit reiner Palmitinsäure und solche, ähnlich wie bei der Stearinsäure, mit Gemischen angestellt. In Tabelle III folgen die Versuche mit reiner Palmitinsäure.

Tabelle III.

Angewandte Menge Palmitinsäure	Gefundene Menge Palmitinsäure
1,1186 gr	1,1496 gr
0,5232 gr	0,5156 gr
0,0532 gr	0,0502 gr

Die Bestimmungen mit reiner Palmitinsäure zeigen, dass bei Anwesenheit von 1 gr Palmitinsäure sehr ungenaue Resultate eintreten können. Der Grund hierfür mag darin liegen, dass durch die grossen Mengen Teile der zur Sättigung des Alkohols dienenden Säure mitgerissen werden oder auch darin, weil sich diese Säure bei grösseren Mengen dann sehr leicht in einer für das Absaugen sehr ungeeigneten voluminösen Form abscheidet und dadurch zuviel gefunden wird. Interessant war es festzustellen, welchen Einfluss die Gegenwart von Stearinsäure ausübt.

Tabelle IV gibt darüber Aufschluss.

Tabelle IV.

Angewandte Menge Palmitinsäure	Beimengung	Gefundene Menge Palmitinsäure	Schmp.
0,5047 gr	0,5006 gr Stearinsäure	0,7797 gr	60°
0,4838 gr	0,1900 gr Stearinsäure	0,5044 gr	61,9°
0,4088 gr	0,0614 gr Stearinsäure	0,4334 gr	62°

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, dass die Anwesenheit von Stearinsäure, wie ja infolge ihrer schweren Löslichkeit zu erwarten war, ungemein störend wirkt. Selbst wenn sie in geringerer Menge, wie beim 3. Versuch, vorhanden ist, wird das Resultat ungenau. Wenn also in einem Fettsäuregemisch, wie zum Beispiel in dem des Rinderfettes neben Palmitinsäure ein grosser Prozentsatz Stearinsäure sich befindet, ist eine Bestimmung der Palmitinsäure nach diesem Verfahren nicht angängig.

Tabelle V endlich gibt eine Uebersicht der Versuche mit Beimengungen anderer Säuren.

Tabelle V.

Angewandte Menge Palmitinsäure	Beimengung	Gefundene Menge Palmitinsäure	Schmp.
0,5143 gr	1,0562 gr Ölsäure	0,5125 gr	62,4°
0,3235 gr	0,1521 gr Myristinsäure	0,3241 gr	62°
0,2041 gr	0,1505 gr Laurinsäure	0,2041 gr	62,5°
0,5840 gr	0,2881 gr Capronsäure	0,5830 gr	62°
0,3275 gr	0,2989 gr Caprylsäure	0,3262 gr	62°

Die Zusammenstellung zeigt, dass der Einfluss der leichter löslichen Säuren auf die Resultate unwesentlich ist

und die erhaltenen Zahlen für praktische Untersuchungen brauchbar sind. Das gleiche Verfahren wurde auch angewandt bei der

Myristinsäure.

Da in der Literatur nichts über ihre Löslichkeit angegeben ist, so bestimmte ich zuerst diese. Es ergab sich folgender Wert:

Es lösten sich in 100 ccm Alkohol von 0^0 und 96 Volumprozenten 3,3724 gr Myristinsäure; bei einem zweiten Versuch 3,1604 gr Myristinsäure, im Mittel also 3,2666 gr dieser Säure. Im Uebrigen wurde die Untersuchung dieser Fettsäure unter den gleichen Gesichtspunkten wie die der Palmitinsäure vorgenommen; sie lässt sich mit gewissen Einschränkungen nach dieser Methode bestimmen.

Tabelle VI enthält wiederum die Versuche mit reiner Säure.

Tabelle VI.

Angewandte Menge Myristinsäure	Gefundene Menge Myristinsäure
0,9712 gr	0,9768 gr
0,5022 gr	0,5011 gr
0,0434 gr	0,0484 gr
0,0526 gr	0,0511 gr

Im Gegensatz zur Palmitinsäure zeigt die Myristinsäure bei allen angewandten Mengen gute Ergebnisse. Der Grund ist hierin zu suchen, dass die Myristinsäure bei diesen Versuchen sowie bei allen folgenden in feinkörniger Form sich abgeschieden hatte, welche sich leichter am Boden des Gefässes ansammelt und leichter zu filtrieren ist, als die in voluminösen Massen sich abscheidende Palmitinsäure.

Die Ergebnisse bei Gegenwart von Stearin- und Palmitinsäure sind in nachstehender Tabelle enthalten.[1])

Tabelle VII.

Angewandte Menge Myristinsäure	Beimengung	Gefundene Menge Myristinsäure	Schmp.
0,2484 gr	0,1448 gr Stearinsäure	0,3218 gr	51 °
0,3006 gr	0,0500 gr Stearinsäure	0,3024 gr	53 °
0,2950 gr	0,3290 gr Palmitinsäure	0,3898 gr	47,5 °
0,3612 gr	0,0508 gr Palmitinsäure	0,3707 gr	52,5 °

Tabelle VIII bringt endlich die Versuche mit Beimengungen leichterer löslicher Säuren. Es zeigt sich auch hier, ebenso wie bei der Palmitinsäure, dass Oel-, Laurin-, Capron- und Caprylsäure ohne wesentlichen Einfluss auszuüben zugegen sein können und dass diese Methode bei Gegenwart der genannten Säuren für die Praxis genügend genaue Werte liefert.

Tabelle VIII.

Angewandte Menge Myristinsäure	Beimengung	Gefundene Menge Myristinsäure	Schmp.
0,2404 gr	je 0,3000 gr Oelsäure und Laurinsäure	0,2400 gr	53 °
0,4391 gr	0,5513 gr Laurinsäure	0,4387 gr	52,5 °
0,4212 gr	0,3483 gr Oelsäure	0,4203 gr	53 °
0,4167 gr	0,2480 gr Capronsäure	0,4160 gr	53,5 °
0,3846 gr	0,3202 gr Caprylsäure	0,3839 gr	53 °

[1]) Die Anwesenheit dieser beiden Säuren wirkt infolge ihrer schweren Löslichkeit störend.

Als nächste Säure wurde untersucht die

Laurinsäure.

Die Löslichkeit dieser Säure in Alkohol ist aber so gross, dass sie hier unmöglich in Betracht gezogen werden kann. Es lösten 100 ccm Alkohol von 0° und 96 Volumprozenten 11,2784 gr Laurinsäure; bei einem zweiten Versuch lösten sich 11,1994 gr Laurinsäure; im Mittel also 11,2389 gr.

Da nun die andern festen Fettsäuren, wie Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure im Vergleich zur Laurinsäure sehr schwer löslich sind, so wäre bei Gegenwart dieser Säuren eine Bestimmung der Laurinsäure nach dieser Methode unmöglich.

Endlich wurde auch das Verhalten der

Arachinsäure

näher untersucht. Diese Säure, welche in ziemlicher Menge — man fand bis zu 7% — in Erdnussöl vorkommt, ist den Angaben der Literatur nach, in Alkohol sehr schwer löslich.

Es lösen sich in[1])

100 Teilen Alkohol von 90 Volumprozenten bei 15° C. 0,022 Teile;
100 Teilen Alkohol von 90 Volumprozenten bei 20° C. 0,047 Teile.

Ferner soll sie sich beim Kochen mit Alkohol infolge von Autokatalyse zum Teil verändern. Diese Tatsache scheint jedoch Lewkowitsch zu bezweifeln oder er will sie wenigstens mit Vorsicht aufgenommen wissen. Es galt nun vor allem einmal die Löslichkeit dieser Säure bei 0° festzustellen. Es wurden 0,5 gr der reinen Säure in 100 ccm 96%igen Alkohol auf dem Wasserbade einige Zeit bis zur vollkommenen Lösung vorsichtig erwärmt, um eine etwaige Veresterung ja zu vermeiden. Bei einer Temperatur von 55° war alles in Lösung gegangen. Hierauf liess ich erkalten,

[1]) Lewkowitsch. Chemische Technologie der Fette und Oele I. 104.

wobei sich ein grosser Teil der Säure wieder ausschied. Es wurde abfiltriert und das Filtrat einige Stunden auf 0° abgekühlt. Die abgeschiedene Menge Säure wurde abgesaugt und das Filtrat nochmals einige Zeit ins Eis gestellt, um zu sehen, ob sich noch Arachinsäure abscheide. Die Flüssigkeit blieb aber klar. Darauf wurde der Alkohol vorsichtig bei circa 50° verdunstet und der Rückstand auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0,0862 gr. Um sicher zu sein, dass der Rückstand wirklich aus reiner Säure bestehe, wurde sein Schmelzpunkt bestimmt. Die Substanz schmolz bereits bei 55°, während der Schmelzpunkt der reinen Säure bei 77° liegt. Dem aromatischen Geruch der geschmolzenen Masse, sowie ihrer spröden Beschaffenheit im starren Zustande — eine Eigenschaft, die auch dem Ester zukommt, der bei 50° schmilzt — nach zu schliessen, ist hier tatsächlich eine Veresterung vor sich gegangen und der Rückstand bestand demnach scheinbar zum Teil aus Ester, zum Teil aus Säure.

Um diese Tatsache einwandfrei nachzuweisen, wurden folgende Versuche angestellt. Die reine Arachinsäure, die hierbei angewandt wurde, hatte einen Schmelzpunkt von 77°. Ihr Molekulargewicht berechnet nach der Formel $C_{20}H_{40}O_2$ ist 312. Hieraus ergibt sich nach der Gleichung

$$\text{Molekulargewicht} = \frac{56100}{\text{Verseifungszahl}}$$

für die Verseifungszahl ein Wert von 179,8; gefunden wurde die Verseifungszahl zu 179,4. Der Ester schmilzt bei 55°, sein Molekulargewicht berechnet sich nach der Formel $CH_3(CH_2)_{18}COOC_2H_5$ zu 340, seine Verseifungszahl nach der oben angegebenen Formel zu 165,0. Es wurde nun eine abgewogene Menge Arachinsäure auf dem Wasserbade mit 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand schmolz bei 57° und seine Verseifungszahl ergab einen Wert von 168,8. Es musste in

diesem Falle die Veresterung ziemlich weit vorgeschritten sein. Von einer zweiten Probe wurde der Alkohol bei ungefähr 60° auf dem Wasserbade langsam verdunstet. Der Rückstand schmolz diesmal bei 71° und seine Verseifungszahl wurde zu 174,9 bestimmt. Auch hier musste die reine Säure eine Veränderung erlitten haben, wie aus Schmelzpunkt und Verseifungszahl ersichtlich ist, wenn auch nicht in dem Masse wie beim vorhergehenden Versuch, bei welchem der Alkohol zum Sieden erhitzt wurde.

Eine dritte Probe wurde mit Alkohol bei Zimmertemperatur behandelt und sich selbst überlassen bis das Lösungsmittel gänzlich verdunstet war. Der Rückstand wurde sodann auf dem Wasserbade getrocknet und der Schmelzpunkt, sowie die Verseifungszahl bestimmt. Die Substanz schmolz bei 77°, ihre Verseifungszahl war 178,91, Werte, die mit den oben angegebenen der reinen Säure übereinstimmen. Von kaltem Alkohol wurde also die Säure nicht angegriffen. Dieses Verhalten der Arachinsäure schliesst, wie leicht einzusehen ist, eine Bestimmung nach dieser Methode vollkommen aus. Hehner und Mitchell mussten diesen Umstand nicht gekannt haben, da sie nichts davon in ihrer Arbeit erwähnen und gerade die Arachinsäure, wahrscheinlich wegen ihrer schweren Löslichkeit in Alkohol, zur Bestimmung nach ihrer Methode für geeignet halten.

II. Kritik der angewandten Methoden.

1. Die Lithiummethode zur Trennung der gesättigten Säuren nach A. Partheil und F. Ferié.

Diese Methode[1]) beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Lithiumsalze der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in Alkohol von verschiedener Konzentration.

Die Verfasser schlugen folgenden Weg ein:

Ungefahr 1 gr des betreffenden Fettes wird verseift und die Seife in 100 ccm 50% igen Alkohols gelöst. Die überschüssige Kalilauge wird nach Zusatz von etwas Phenolphtalein mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und durch Zufügen einer 10% igen Lithiumacetatlösung in 50% igen Alkohol werden die höheren festen Fettsäuren ausgefällt. Die Fällung erfolgt sehr langsam und kann den Angaben der Autoren gemäss erst nach halbstündigem Stehen als beendet angesehen werden. Hierauf soll der Niederschlag einige Zeit auf dem Wasserbade bei 60° erwärmt werden, bis vollständige Lösung der Salze eingetreten ist. Beim Erkalten soll sich nun das Lithiumstearat — und Palmitat, sowie der grösste Teil des Myristates in grobkrystallinischem Zustande ausscheiden. Man filtriert ab, wäscht mit 50% igen Alkohol aus, trocknet und wägt die Salze. Sodann werden sie in 100 ccm heissem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung fällt nun das Stearat und Palmitat aus, während das Myristat in Lösung bleibt. Die abgeschiedenen Salze

[1]) Siehe Seite 7

werden abfiltriert und bei 100° getrocknet. Vom Filtrat wird auf dem Wasserbade der Alkohol vertrieben und das zurückgebliebene Salz ebenfalls bei 100° getrocknet und zur Wägung gebracht, sodann mit Salzsäure zersetzt und die ausgewaschene und getrocknete Myristinsäure durch eine titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung identifiziert. Ebenso wird aus dem Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure durch Bestimmung des Molekulargewichts der Gehalt an diesen Säuren festgestellt. Das Filtrat der ausgefällten Lithiumsalze, in dem ausser den ungesättigten Säuren sich noch ein kleiner Teil von Myristinsäure und die Laurinsäure befinden, behandelten die Verfasser weiter nach Farnsteiners Trennung der Bleisalze der gesättigten von den ungesättigten Säuren mittels Benzol.

Zur Nachprüfung dieser Methode stellte ich mir aus festen Fettsäuren ein Gemisch ohne Oelsäure dar, da die letztere in einer Lösung von 50%igen Alkohol mit Lithiumacetatlösung von oben bezeichneter Konzentration sich nicht als Lithiumsalz ausscheidet, wie auch aus eigenen Versuchen hervorgegangen ist. Das Fettsäuregemisch hatte folgende Zusammensetzung: es bestand aus 0,2134 gr Palmitinsäure, 0,2301 gr Stearinsäure, 0,3017 gr Myristinsäure und 0,2879 gr Laurinsäure. Ich verfuhr hierbei genau nach den Angaben Partheils und Feriés. Es schied sich eine ziemliche Menge des Niederschlages ab, der abfiltriert und mit etwas 50%igen Alkohol ausgewaschen wurde. Beim Auswaschen war zu bemerken, dass sich die Salzmenge auf dem Filter verringerte. Ich fing daher die Waschflüssigkeit gesondert auf und setzte fortwährend 50%igen Alkohol in kleinen Mengen zu. In kurzer Zeit war auf dem Filter nichts mehr vorhanden. Der Alkohol wurde verdampft, die Salze getrocknet und gewogen. Es wurden 0,4532 gr abgeschiedene Lithiumsalze gefunden. Diese Menge ist viel zu gering zu der im Fettsäuregemisch vorhandenen Palmitin-, Stearin- und Myristinsäure. Nimmt man an, es hätte sich die Hälfte der vorhandenen Myristin-

säure, also 0,15 gr mit abgeschieden, so berechnen sich die angewandten Mengen Palmitin- und Stearinsäure, sowie die 0,15 gr Myristinsäure zu 0,6074 gr Lithiumsalz. Dies ist nach der oben erwähnten Beobachtung, dass sich nämlich die Seifen in 50% igen Alkohol, wenn auch nicht leicht, lösen, gar nicht anders zu erwarten. Es wird immer je nach der Art und Menge der vorhandenen Fettsäuren ein mehr oder minder grosser Prozentsatz Lithiumsalz gelöst bleiben. Es ist ohne weiteres einzusehen, dass hier von einem quantitativen Vorgang gar nicht die Rede sein kann.

Zur Nachprüfung der weiteren Trennung wurden diese 0,4532 gr Lithiumsalz der Vorschrift gemäss in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich eine grosse Menge Krystalle aus. Nach dem Trocknen des Niederschlages ergab sich sein Gewicht zu 0,2143 gr. Diese Menge Salz, die sich hier abgeschieden hatte, war wieder viel zu gering im Vergleich zu der Menge, die sich der Berechnung nach hätte abscheiden müssen; es hätten eigentlich 0,4534 gr gefunden werden müssen. Die aus den 0,2143 gr Salz mittels Salzsäure abgeschiedenen Fettsäuren hatten einen Schmelzpunkt von 65,5° und ein Molekulargewicht von 271,55, was auf hochmolekulare Säuren hinweist. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schied sich zuerst die schwerer lösliche Stearinsäure vom Schmelzpunkt 68° in feinen Krystallblättchen aus. Beim weiteren Umkrystallisieren erhielt ich Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 61,5°.

Das Filtrat, in dem sich nurmehr das Myristat befinden soll, wurde verdampft, das abgeschiedene Salz bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden 0,2378 gr Lithiumsalz erhalten. Die daraus abgeschiedene Säure hatte einen Schmelzpunkt von 58° und ein mittleres Molekulargewicht von 249,7, ein Beweis, das hier nicht reine Myristinsäure vorliegen konnte. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich zuerst Blättchen vom Schmelzpunkt 61,5, dann erst eine Säure vom Schmelzpunkt 53°, dem der Myristinsäure. Es war also

etwas palmitinsaures Lithium im absoluten Alkohol gelöst geblieben. Im Filtrate, in dem sich die Laurinsäure und die ungesättigten Säuren, wenn solche verhanden, befinden sollen, konnte ich die Laurinsäure beinahe quantitativ wieder erhalten. Von der angewandten Menge Laurinsäure (0,2879 gr) konnte ich 0,2874 gr wieder finden. Aus diesen Tatsachen ist ersichtlich, dass die Trennung der Lithiumsalze der einzelnen Fettsäuren auf diese Weise nicht zu erreichen ist, ganz zu schweigen von der quantitativen Abscheidung.

Um zu sehen, ob die Lithiummethode vielleicht denn doch in qualitativer Hinsicht bessere Resultate liefere, untersuchte ich zwei Proben eines Palmkernfettes auf diese Weise, nachdem mit Hilfe der später beschriebenen Heintz'schen Methode, welche sich brauchbar erwies, festgestellt war, welche von den Fettsäureu in diesem Fette anwesend sind.

Je 1 gr der Fettsäuren wurde in der oben angegebenen Weise behandelt, die abgeschiedenen Salze auf einem Filter vereinigt und nur ganz wenig mit 50% igem Alkohol gewaschen, sodann getrocknet und gewogen. Das Gewicht der Lithiumseifen betrug 2,9724 gr. In absoluter Akoholmenge schieden sich ebenfalls Krystalle aus. Ihre Menge war 0,8654 gr.

Die Seifen wurden mit Salzsäure zersetzt. Die freien Säuren schmolzen bei 24°; ihr mittleres Molekulargewicht durch Titration bestimmt, ergab 229,6, ein Wert, der dem der Myristinsäure (228,2) nahe liegt. Aus der Titrationsflüssigkeit wurde der Alkohol verjagt und die Säuren mittels Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisierte eine Säure aus, die den Schmelzpunkt von 53,8° hatte, mithin reine Myristinsäure war. Diese bildete eine feine Schicht, welche auf der Oberfläche des Alkohols als feines Häutchen sich abschied und bequem abgehoben werden konnte. Unter diesem Häutchen, am Boden der Krystallisationschale, schieden sich Büschel ab, welche aus feinen Nädelchen bestanden. Sie wurden gesammelt und

auf Ton getrocknet. Der Schmelzpunkt der Substanz ergab 43°, den der Laurinsäure. Da die Menge der abgeschiedenen Laurinsäure wesentlich geringer war als die der Myristinsäure, so konnte eine Molekularbestimmung nicht ausgeführt werden. Da eine derartige Ausscheidung bei Laurinsäure von mir noch nicht beobachtet wurde, löste ich zur Probe reine Laurinsäure in Alkohol und liess das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur verdunsten. Es schied sich dabei die Säure auch in derartigen Büschelchen ab. Im Filtrate endlich, in dem sich nur Myristinsäure befinden sollte, konnte ich diesmal ebenfalls Laurinsäure in kleinen Mengen nachweisen.

Die bei dieser Nachprüfung erhaltenen Resultate bestätigen also die Erfahrung Farnsteiners in jeder Beziehung und es ist damit der Beweis erbracht, dass diese Methode, die seinerzeit viel Aufsehen erregte, sowohl in qualitativer wie auch in quantitativer Beziehung unbrauchbar ist und dass die Lithiumsalze der festen Fettsäuren sich gegenüber 50%igem Alkohol und gegenüber absolutem Alkohol nicht so verhalten, wie es Partheil und Ferié in ihrer Arbeit angeben. Diese Feststellung erwies sich aber als sehr nötig, da man auch heute noch in den meisten Lehrbüchern die Lithiummethode immer noch angeführt findet.

---

2. Die fraktionierte Fällung nach Heintz.

Heintz[1]) arbeitete im Jahre 1855 zur Trennung der nichtflüchtigen festen Fettsäuren eine Methode aus, welche haupsächlich darauf beruht, dass aus einer alkoholischen Lösung von gesättigten Fettsäuren mittels Magnesiumacetates zunächst die höchstmolekularen Fettsäuren, also Stearin- und Palmitinsäure ausgefällt werden. Heintz selbst erzielte mit seiner Methode einen beachtenswerten Erfolg insofern,

[1]) Siehe Seite 6

als es ihm gelang nachzuweisen, dass die als Margarinsäure bezeichnete Fettsäure nicht eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von gleichen Teilen Palmitin- und Stearinsäure ist.

Nach den Heintz'schen Angaben soll man bei den Untersuchungen folgendermassen verfahren:

Zunächst ist die Entscheidung zu treffen, ob in der zu untersuchenden Substanz eine einheitliche Säure oder Gemisch mehrerer Säuren vorliegt. In den meisten Fällen wird man, namentlich wenn es sich um Fettsäuren aus komplizierten Fetten handelt, darüber schon im voraus im Klaren sein. Wenn nicht, so ist eine Untersuchung vorher auszuführen. Vor allem bestimmt man, gleichviel ob eine Säure oder ein Gemisch vorliegt, den Schmelzpunkt der Substanz. Schmilzt sie über 53°, so nimmt Heintz das Magnesiumacetat, schmilzt sie unter 53°, so wählt man das Baryumacetat.

Man löst nun 1 gr der festen Säuren in heissem Alkohol und zwar in soviel, dass beim Abkühlen keine Abscheidung erfolgen kann und versetzt dann ebenfalls heiss mit einer zur vollständigen Fällung der Säuren unzureichenden alkoholischen Lösung von Magnesiumacetat oder mit einer wässerigen Lösung von Baryumacetat. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich nun das fettsaure Baryum- oder Magnesiumsalz aus, welches abfiltriert und sodann durch Erwärmen mit Petroläther und verdünnter Salzsäure zersetzt wird. Die Petrolätherschicht schüttelt man nochmals mit heisser Salzsäure aus, wäscht sie dann bis sie frei von Salzsäure ist, dampft ab, und bestimmt vom Rückstand Schmelzpunkt und Molekulargewicht durch Titration. Das Filtrat vom Niederschlag wird mit einem Stückchen Aetzkali eingedampft und das entstandene fettsaure Kalium in wenig Wasser gelöst und mittels verdünnter Salzsäure zersetzt. Von der freien Säure wird wiederum Schmelzpunkt und Molekulargewicht wie oben bestimmt. Stimmen nun die

beiden erhaltenen Werte mit denen der ursprünglichen Substanz überein, so liegt eine reine Säure vor. Im andern Falle hat man es mit einer Mischung zu tun.

Um nun aus einer Mischung die einzelnen Säuren zu charakterisieren, löst Heintz 1—2 gr der Substanz in Alkohol und versetzt heiss mit einer alkoholischen Lösung von $^1/_{30}$—$^1/_{40}$ des Gewichtes der angewandten Säuremenge am Magnesiumacetat. Man filtriert dann den Niederschlag ab, stumpft die im Filtrat gebildete freie Essigsäure durch etwas Ammoniak ab und fällt nach und nach mit der gleichen Menge Magnesiumacetat weiter. Dabei ist zu beachten, dass beim Krystallisieren die Temperatur nicht zu niedrig wird, da sonst freie Fettsäuren sich mit dem Magnesiumsalz ausscheiden. Sollte das Magnesiumsalz nicht oder nur in ungenügender Menge ausfallen, so engt man die Lösung der Säure etwas ein. Erhält man keine Fällung mehr, so wird die Säure, wie oben beschrieben, mit Kaliumhydroxyd und Salzsäure abgeschieden.

Wie schon erwähnt, ist diese Methode sehr brauchbar, wenn in einem Gemisch nur zwei Säuren vorhanden sind; dies hat auch Holde[1]) bewiesen, der ebenfalls aequimolekulare Mengen von Palmitinsäure und Stearinsäure mit diesem Verfahren trennte und zuletzt durch Umkrystallisieren reine Stearinsäure erhielt. Bei Gegenwart von mehr als zwei Säuren jedoch soll diese Methode ungenaue Resultate liefern[2]).

Zur näheren Untersuchung dieser Tatsachen wurde nun eine Mischung von folgender Zusammensetzung hergestellt.

Es wurden angewandt:

0,2134 gr Palmitinsäure, 0,2213 gr Stearinsäure, 0,2067 gr Myristinsäure, 0,2199 gr Laurinsäure und 0,2310 gr Oelsäure.

Oelsäure wurde hinzugefügt, um zu sehen, ob ungesättigte Säuren durch ihre Anwesenheit eine schädliche Wirkung auf den Gang der Untersuchungen ausüben. Dieses

[1]) Mitteil. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1901, 19. 116.

[2]) König. Chemie der menschlichen Nahr.- u. Genussmittel III. S. 395.

Säuregemisch brachte ich auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln zum Schmelzen, wodurch eine homogene Masse erhalten wurde.

Aus der alkoholischen Lösung, die mit Magnesiumacetat versetzt wurde, erhielt ich im Ganzen neun Fällungen, deren Resultate in Tabelle IX zusammengestellt sind.

Tabelle IX

Fällung.	I.	II.	III.	IV.	V
Gewicht der Fällung.	0,1741 gr,	0,1361 gr,	0,1010 gr	0,2146 gr,	0,0998 gr,
Schmelzpunkt C°	62°	62,5°	51°	54°	49°
Molekulargewicht	282,7°		273,3	259,2	234,9

Fällung.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Gewicht der Fällung.	0,1210 gr,	0,1003 gr,	0,0875 gr,	0,0273 gr
Schmelzpunkt C°	49°	30°	30,5°	29°
Molekulargewicht	234,9	228,1		—

Das in der Tabelle angegebene Molekulargewicht wurde jedesmal durch Titration bestimmt. Aus den dadurch erhaltenen Seifenlösungen schieden sich die Fettsäuren durch Zusatz von Salzsäure wieder ab. Sie wurden so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr sauer reagierte und sodann aus Alkohol umkrystallisiert.

Aus den Fällungen I + II, die wegen des gleichen Schmelzpunktes vereinigt wurden, erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkt 65°; beim nochmaligen Umkrystallisieren schieden sich schöne perlmutterglänzende Täfelchen ab, welche, wie die Bestimmungen von Schmelzpunkt (68,5°) und Molekulargewicht (283,7) ergaben, aus reiner Stearinsäure bestanden. Aus der Fraktion III, sowie aus Fraktion IV konnte trotz wiederholten Umkrystallisierens keine reine Säure erhalten werden. Ich schloss daraus, dass hier wohl ein Gemisch von gleichen Teilen Palmitin- und Stearinsäure vor-

liegen könnte, vereinigte die beiden Säureportionen und fällte nochmals mit Magnesiumacetat. Die Säure von der ersten, der beiden hiebei erhaltenen Fällungen, schmolz bei 63°, die der zweiten bei 57°. Beim Umkrystallisieren, schieden sich aus der bei 63° schmelzenden Fraktion kleine Blättchen aus vom Schmelzpunkt 68°, die also aus Stearinsäure bestanden. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes konnte wegen der allzugeringen Menge nicht vorgenommen werden. Beim weiteren Umkrystallisieren erhielt ich eine Säure von 60°, ebenso schied sich auch aus der zweiten Fällung, die bei 57° schmolz, eine Säure vom Schmelzpunkt 60° ab. Die beiden Portionen wurden vereinigt, nochmals umkrystallisiert und jetzt gelang es reine Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62° und vom Molekulargewicht 257 zu erhalten. Aus den Fällungen V + VI, die aus dem gleichen Grunde wie I + II vereinigt wurden, schied sich eine körnige Masse ab, die bei 55° schmolz, ein Wert, der dem der Laurinsäure (53°) ziemlich nahe liegt. Bei weiterer Reinigung aus Alkohol konnte denn auch reine Myristinsäure vom Schmelzpunkt 53° und vom Molekulargewicht 228,5 erhalten werden. Aus den Fällungen VII + VIII erhielt ich neben einer geringen Menge Myristinsäure, hauptsächlich Laurinsäure vom Schmelzpunkt 43,5° und vom Molekulargewicht 200,2, die sich aus der alkoholischen Lösung z. T. in einzelnen sehr feinen Nädelchen, z. T. in den bereits erwähnten Büschelchen abschied. Mit Fällung IX konnte wegen der allzugeringen Menge abgeschiedener Säure nichts weiter angefangen werden. Das Filtrat von Fällung IX wurde mit einem Stückchen Aetzkali eingedampft, die gebildete Seife in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Beim Erkalten bildete sich eine halbweiche Masse, die wohl aus einem Gemisch von Laurinsäure und zum grösseren Teil aus Oelsäure bestand.

Durch Behandlung mit Alkohol konnte keine feste Säure isoliert werden. Die Anwesenheit einer ungesättigten Säure konnte jedoch einwandfrei nachgewiesen werden; es wurden

zu der alkoholischen Lösung zwei Tropfen Jodlösung hinzugegeben, von denen der erste Tropfen rasch absorbiert wurde, während der zweite eine schwache Gelbfärbung hinterliess. Die gleiche Menge reinen Alkohols wurde dagegen unter gleichen Bedingungen schon vom ersten Tropfen braun gefärbt.

Im Uebrigen dürfte die Anwesenheit von flüssigen Säuren nicht schaden, wie aus obigem Versuch zu sehen ist. Sollte sie auch bei den einzelnen Fraktionen mit ausfallen, so wird sie doch wegen ihrer grossen Löslichkeit in Alkohol beim Umkrystallisieren auf die Abscheidung der festen Säuren ohne Einfluss sein.

Wie aus diesem Versuch zu ersehen ist, hat die Heintz'sche Methode grosse Vorzüge zur Untersuchung eines Fettsäuregemisches, und es ist durchaus unrichtig, dass sie bei Gegenwart von mehr als zwei Säuren ungenaue Resultate liefern soll; denn aus der Bestimmung des Molekulargewichtes der Säuren kann man sofort erkennen, ob eine reine Säure vorhanden ist oder nicht. Kann man endlich die beiden Säuren durch Umkrystallisation aus Alkohol nicht trennen, so ist eben die Fällung in der gleichen Weise mit Magnesiumacetat wie die ursprüngliche Mischung zu behandeln; auf diese Weise ist es mir immer gelungen die einzelnen Komponenten einer Mischung vollkommen einwandfrei festzustellen.

Es ist nur noch zu erörtern, ob es mit dieser Methode auch gelingt, Säuren nachzuweisen, die nur in geringer Menge in einem Gemisch vorhanden sind. Hierzu diente folgender Versuch.

Es wurde eine Mischung von 0,05 gr Stearinsäure und circa 0,15 gr Palmitinsäure hergestellt und in der angegebenen Weise mit Magnesiumacetat behandelt. Ich erhielt zwei Fällungen, von denen die Säuren der ersten bei 63°, die der zweiten bei 62° schmolzen. Das Molekulargewicht der ersten Fällung bestimmt durch Titration ergab 260,2, das der zweiten 257,1. Aus diesen Resultaten ist ersichtlich,

dass Fraktion 1 aus einem Gemisch besteht, während Fraktion 2 ziemlich reine Palmitinsäure enthalten dürfte, was auch nach weiterer Umkrystallisation aus Alkohol bestätigt wurde. Aus der ersten Fällung erhielt ich beim Umkrystallisieren eine Säure vom Schmelzpunkt 60° und beim weiteren Behandeln mit Alkohol reine Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62° und vom Molekulargewicht 256,1. Um die Stearinsäure nachweisen zu können, behandelte ich das alkoholische Filtrat von der reinen Palmitinsäure nochmals mit Magnesiumacetat und erhielt eine Fällung, deren Säure bei 67° schmolz, die sich jedoch in so geringer Menge abgeschieden hatte, dass eine weitere Untersuchung unmöglich gemacht war. Aus dem Schmelzpunkt zu schliessen, dürfte es hauptsächlich Stearinsäure gewesen sein, jedoch in vollkommen einwandfreier Weise konnte sie nicht nachgewiesen werden; aus dem ganzen Gang der Untersuchung war jedoch ersichtlich, dass neben Palmitinsäure noch eine zweite Säure vorhanden war.

Die oben gestellte Frage ist also dahin zu beantworten, dass es in den meisten Fällen durch den Verlauf der Untersuchung wohl möglich ist, die Anwesenheit einer in geringer Menge vorhandenen Säure zu erkennen, dass es aber nicht möglich ist, diese genau zu identifizieren. Man könnte jedoch in einem solchen Falle, um die betreffende Säure nachzuweisen, die in Betracht kommenden Fällungen verschiedener Proben vereinigen und dadurch eine Anreicherung der Substanz erzielen; die vereinigten Mengen müssten dann in der beschriebenen Weise mit Magnesiumacetat weiter behandelt werden.

3. Die Acetonmethode nach S. Fachini und W. Dorta.[1])

Diese beiden Verfasser haben das Verhalten der Kalisalze der Fettsäuren gegenüber Aceton näher untersucht und auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit ein Verfahren zur qualitativen Trennung der festen nichtflüchtigen ausgearbeitet.

Man verfährt dabei auf folgende Weise:

1 gr eines Gemisches von Fettsäuren wird in 90 ccm Aceton vom Siedepunkt 56°—57° C. gelöst, der Lösung wässerige Normalkalilauge in genügender Menge zugefügt und dann mit destilliertem Wasser auf ein 90%igem Aceton entsprechendes Volumen gebracht. Hierauf wird kurz zum Sieden erhitzt, wobei bei Gegenwart von Stearinsäure und Palmitinsäure ein kleiner Teil ungelöst bleibt; beim Erkalten krystallisiert nun bei circa 46° das Kaliumstearat in langen charakteristisch strahlenförmig gruppierten Nadeln aus, das Kaliumpalmitat dagegen bei circa 30° bis 28° C. in kleinen Krystallen, während das Myristat in Lösung bleibt. Die ausgeschiedenen Salze werden abfiltriert, mit geringen Mengen Aceton ausgewaschen, getrocknet, mit Schwefelsäure zersetzt, säurefrei gewaschen, der Bestimmung des Schmelzpunktes und des Molekulargewichtes unterworfen. Diese hier kurz beschriebene Methode soll vor der Heintz'schen den Vorzug haben, dass die einzelnen Säuren hier gleich ziemlich rein erhalten werden können, während dies bei fraktionierter Fällung erst nach öfterem Umkrystallisieren erreicht wird. Um nun diese Methode auf ihre Richtigkeit zu prüfen, stellte ich mir folgendes Gemisch her:

0,3124 gr Palmitinsäure, 0,2678 gr Stearinsäure,
0,2475 gr Myristinsäure, 0,2133 gr Laurinsäure.

---

[1]) Siehe Seite 6

Das Gemisch wurde in 90 ccm Aceton vom Siedepunkte 55°—56° C. gelöst, etwas Phenolphtalein hinzugegeben und die Lösung mit $n/_1$ Kalilauge titriert; hierbei entstand ein dichter flockiger Niederschlag. Nach Zufügen von 10 ccm Wasser, wurde zum Sieden erhitzt, wobei sich der grösste Teil des gebildeten Niederschlages löste. Hierauf liess ich die Lösung erkalten. Bei 47° begannen sich Krystalle zu bilden, bei weiterem Erkalten bildeten sich immer mehr von der oben beschriebenen Form; als die Flüssigkeit 38° erreicht hatte, filtrierte ich die abgeschiedene Salzmasse ab. Das Filtrat wurde wieder zum Sieden erhitzt und dann sich selbst überlassen.

Das Salz wurde mit 10 ccm Aceton ausgewaschen, hernach getrocknet und gewogen. Es hatten sich 0,2341 gr Kalisalz abgeschieden. Mittels verdünnter Schwefelsäure wurde die Säure freigemacht, ausgewaschen, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagierte. Sodann löste ich die Säure in Aether, trocknete die Lösung mit Chlorkalzium, verdampfte den Aether und bestimmte den Schmelzpunkt der Säure. Die Substanz schmolz bei 64°; ihr mittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Titration betrug 280,7. Aus dieser Titrations-Flüssigkeit wurde der Alkohol vertrieben, die Säure wieder abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schied sich eine Säure in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei 68,5° schmolz und deren Molekulargewicht 283,91 betrug, mithin aus reiner Stearinnsäure bestand.

Aus der filtrierten Acetonlösung, die jetzt bei 46° vollkommen klar blieb, schieden sich erst bei 34° feine Nädelchen ab, die ihrer Form nach zu schliessen, höchst wahrscheinlich aus Kaliumstearat bestanden. Nach und nach bildete sich ein dichter feinpulveriger Niederschlag. Als die Flüssigkeit Zimmertemperatur aufwies, wurde das ausgeschiedene Kalisalz abfiltriert und in der oben beschriebenen Weise weiter untersucht. Es hatten sich 0,3194 gr Kalisalz

abgeschieden. Der Schmelzpunk, der daraus gewonnenen Säure betrug 60°, ihr Molekulargewicht 254,8. Die Umkrystallisation aus Alkohol ergab eine Säure, die bei 62° schmolz und ein Molekulargewicht von 256,1 hatte; es lag also reine Palmitinsäure vor. Aus der Mutterlauge schied sich wieder eine Säure aus, die bei 56° schmolz; eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der geringen Menge nicht vorgenommen werden. Wahrscheinlich hatte sich, wie die Verfasser auch beobachteten, mit dem Kalisalz der Palmitinsäure auch etwas von dem Salz der Myristinsäure mit abgeschieden, welche wegen ihrer leichten Löslichkeit im Alkohol auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht abgeschieden werden konnte. Die Acetonlösung wurde wieder zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Sie blieb auch jetzt bei Zimmertemperatur vollkommen klar. Erst beim Stehen über Nacht schied sich eine körnige Masse ab, welche, wie die Untersuchung auf obige Weise ergab, aus Kaliummyristat bestand. Der Schmelzpunkt der freien Säure betrug nämlich 53° und ihr Molekulargewicht bestimmt durch Titration berechnete sich zu 228,5. Die von diesem Myristat abfiltrierte Flüssigkeit wurde jetzt von Aceton vollständig befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Seifen zersetzt und in der bekannten Weise weiter untersucht. Es konnte hier neben Laurinsäure auch etwas Myristinsäure nachgewiesen werden. Es ist also mittels dieser Methode gelungen, die in dem Fettsäuregemisch enthaltenen Säuren alle in einwandfreier Weise nachzuweisen.

Anders jedoch verhält sich die Sache, wenn eine oder die andere Säure in geringerer Menge vorhanden ist. Die Untersuchungen ergaben, dass bei Anwesenheit von je 0,05 gr Stearin- und Palmitinsäure im Gemisch diese Säuren nicht nachgewiesen werden konnten. Die Lösung blieb bei Zimmertemperatur vollkommen klar. In dem beim Verdunsten der Lösung erhaltenen Niederschlag konnte zwar die Anwesenheit einer anderen Säure konstatiert werden, da die Myristin-

säure erst nach wiederholtem Umkrystallisieren rein erhalten wurde; welcher Natur jedoch die Beimengung war, konnte nicht festgestellt werden. Bei einem Gemisch von Palmitin-, Stearin-, Laurin- und sehr wenig Myristinsäure konnten die drei erstgenannten Säuren gefunden werden, die Myristinsäure war aber nicht nachzuweisen. Bei circa je 0,1 gr Palmitin-, Stearin-, Myristin- und circa 0,05 gr Laurinsäure konnte, nachdem die anderen Säuren identifiziert waren, im letzten Filtrat eine geringe Menge fettsauren Salzes abgeschieden werden, dessen Säure einen Schmelzpunkt von 50° hatte und deren Molekulargewicht 215,7 betrug; wegen der allzugeringen Menge konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol keine reine Säure erhalten werden. Aus dem Schmelzpunkt und dem Molekulargewicht der aus dem fettsauren Kalisalz abgeschiedenen Säure, und den Schmelzpunkten der aus dem Alkohol beim Umkrystallisieren erhaltenen Säuren, der bei der einen 51,5, bei der andern 48° betrug, kann jedoch geschlossen werden, dass es sich hier höchst wahrscheinlich um ein Gemisch von Laurin- und Myristinsäure handelt.

In diesem Falle dürfte die Heintz'sche Methode geeigneter sein, da man durch Anhäufen der einzelnen Fraktionen soviel von der in geringer Menge anwesenden Säure erhält, dass sie in einwandfreier Weise erkannt werden kann.

III. Über die Zusammensetzung des Palmkernfettes.

1. Qualitative Untersuchung.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Palmkernfettes, die noch nicht vollständig bekannt ist, genaueres zu wissen, ist schon deshalb interessant, weil es einerseits in der Seifenindustrie eine grosse Rolle spielt, und die feinsten Sorten dieses Fettes zu Speisezwecken verwendet werden, anderseits weil es mit dem Kokosfette grosse Aehnlichkeit besitzt. Wie dieses zeichnet es sich durch eine hohe Verseifungszahl und durch die beträchtliche Menge von Glyceriden flüchtiger Fettsäuren aus.

Das Fett wird aus den Früchten der Oelpalme, der Elaeis guineensis, welche die wichtigste Nutzpflanze der Waldregion von West- und Zentralafrika ist, gewonnen. Das Fruchtfleisch liefert das Palmöl, welches in sehr grossen Mengen in der Seifen- und Kerzenfabrikation verwendet wird, aus den von der Schale befreiten Samen dagegen wird das Palmkernfett gewonnen. Welch eine hervorragende wirtschaftliche Bedeutung die Gewinnung von Palmkernen und Palmöl hat, geht aus den statistischen Zahlen hervor, die die Einfuhr dieser Produkte in die europäischen Länder angeben und sich auf circa 200 Millionen Mark jährlich belaufen. Während das Palmöl an Ort und Stelle dargestellt wird, geschieht dies beim Palmkernfett nicht; die von der Schale bereits befreiten Kerne werden hier aus den französischen,

englischen und deutschen Kolonien in Westafrika exportiert und erst in Europa, namentlich in Harburg und Liverpool, auf Fett verarbeitet. Sie enthalten 45—50% Oel, welches im allgemeinen durch eine oder zwei warme Pressungen bei 50°—60° bisweilen auch durch Extraktion gewonnen wird.

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, mehr oder weniger hellgelb, Extraktionsöl ist sogar weiss. Im frischen Zustande hat es einen charakteristischen, aromatischen Geruch und einen angenehmen Nussgeschmack; älteres Oel schmeckt seifig. Hauptsächlich wird das Palmkernfett, namentlich in Deutschland in der Seifenindustrie zur Erzeugung von Seifen hoher Ausbeute verwandt. Auch in Mischungen mit Erdnussöl, Kottonöl im Verhältnis von $^1/_3$—$^1/_2$ Kernöl auf $^2/_3$—$^1/_2$ flüssiges Oel wird es zur Seifenherstellung verbraucht. Es geben diese Mischungen sehr schöne, feste abgesetzte Seifen, von hornartigem Aeussern, welche leicht in Wasser löslich sind und reichlichen beständigen Schaum geben. In Mischungen ferner mit anderen pflanzlichen Ölen oder schmalzartigen Fetten ist es sehr geeignet zur Herstellung von Eschweger Seifen; das sind Leimseifen, welche überschüssige Lauge und Glycerin eingeschlossen enthalten und durch einfaches Erstarren des Seifenleims entstehen.

Welche Bedeutung das Palmkernfett in der Industrie besitzt, zeigen auch die Preise des Harburger Oels, welche in den letzten Jahren sehr hoch gestiegen sind. So betrug der Preis für 100 Kilo im Jahre 1904 50,50 M., 1907 68,76 M., 1910 bereits 78 M. Extraktionsöl wird auch zu Speisezwecken verwendet und spielt hier eine wichtige Rolle. Es ist daher von grosser Bedeutung, die einzelnen Bestandteile des Fettes und ihre Mengenverhältnisse zu kennen, um daraus Anhaltspunkte für die Erkennung der Verfälschung namentlich von Butter mit Palmkernfett zu gewinnen.

In diesem Teile der Arbeit soll nun dargelegt werden, auf welche Weise die einzelnen Bestandteile dieses Fettes

sowohl qualitativ als auch nach Möglichkeit quantitativ ermittelt wurden.

Zunächst gebe ich hier eine kurze Uebersicht dessen, was bisher im allgemeinen über die Zusammensetzung des Palmkernfettes veröffentlicht wurde.

Valenta[1]) untersuchte die aus dem Palmkernfett abgeschiedenen Fettsäuren, indem er sie der fraktionierten Destillation bei einem Druck von 100—160 mm unterwarf. Er fand als Hauptbestandteil des Fettes die Laurinsäure, daneben Oelsäure, Myristinsäure, Caprin- und Caprylsäure. in der sechsten und letzten Fraktion gibt er an, neben Oel- und Myristinsäure auch Palmitinsäure gefunden zu haben. Blumenfeld und Seidel[2]) bestimmten die Menge der in diesem Fett enthaltenen mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren und fanden im Palmkernfett 4,53% flüchtige Säuren.

Oudemans[3]) gibt folgende Zusammensetzung des Palmkernfettes an:

26,6% Triolein, 33% Tristearin, Tripalmitin, Trimyristin,
40,4% Trilaurin, Tricaprin, Tricaprylin, Tricaproin.

Lewkowitsch[4]) berechnet die Menge der Oelsäure von verschiedenen Proben aus der Jodzahl und fand den Oelsäuregehalt zu 12—20%.

Von all diesen Angaben sind die von Oudemans die weitgehendsten. Aber schon auf den ersten Blick erscheint hier der Oelsäuregehalt unwahrscheinlich. Denn bei einem solchen Gehalt von 26,6% wäre die Jodzahl 22,93, eine Zahl, wie sie so hoch beim Palmkernfett noch nie gefunden wurde. Die in der Litteratur von verschiedenen Forschern angegebenen Jodzahlen des Palmkernfettes belaufen sich nämlich von 10,3—17,5. Auch der geringe Gehalt an Laurinsäure weicht von den bisherigen Angaben ab, welche sämtlich diese

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889 S. 335
[2]) Chem. Zentralblatt 1900 II 393
[3]) Journal f. prakt. Chem. 1870 393
[4]) Lewkowitsch: Technologie der Oele und Fette II 322

Säure als Hauptbestandteil des Fettes bezeichnen. Dies ist umso wahrscheinlicher als auch beim Kokosfette den Hauptbestandteil Laurinsäure bildet und nach den Angaben Heiduschka's und Pfizenmaier's 55,40% dieser Säure sich darin finden dürften. Auch die Anwesenheit von Stearin- und Palmitinsäure in wesentlichen Mengen ist zu bezweifeln und wir werden im Folgenden diesen Zweifel berechtigt finden.

Es war mir nun vor allem einmal darum zu tun auf Grund der im zweiten Teil dieser Arbeit geprüften Methoden vollkommen einwandfrei nachzuweisen, welche von den nichtflüchtigen Fettsäuren im Palmkernfett vorkommen. Die Untersuchung ging folgendermassen vor sich:

Es wurden 250 gr Palmkernfett mit starker wässeriger Kalilauge verseift und die Seife in heissem Wasser gelöst, so dass eine vollkommen klare Lösung entstand. Durch Zusatz von 20%iger Schwefelsäure schieden sich die Fettsäuren ab. Das Gemisch kühlte man im Eiskasten, so dass die erstarrten Fettsäuren bequem abgehoben werden konnten. In einem Rundkolben von 1 l Inhalt gebracht, unterwarf ich sie der Wasserdampfdestillation, welche so lange fortgesetzt wurde, bis die übergehende Flüssigkeit blaues Lakmuspapier nicht mehr rötete. Ein Teil der im Kolben zurückgebliebenen nichtflüchtigen festen Fettsäuren wurde nun in Aether gelöst, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorkalzium getrocknet und der Aether abdestilliert. Die letzten Reste des den Fettsäuren anhaftenden Aethers wurden im Wassertrockenschranke vertrieben. Ich erhielt so ein Fettsäuregemisch, welches bei 32° C. schmolz und welches im flüssigen Zustande von dunkelbrauner Farbe war, beim Erstarren aber hellgelb wurde. Ihr mittleres durch Titration bestimmtes Molekulargewicht betrug 228,32, ein Wert, der zufälligerweise mit dem Molekulargewicht der Myristinsäure (228,22) übereinstimmt. Um nun über die qualitative Zusammensetzung dieses Fettsäuregemisches eini-

gen Aufschluss zu erhalten, wandte ich die Heintz'sche Methode an. Es wurden 2 gr der Fettsäure in wenig Alkohol gelöst und hierauf heiss mit einer alkoholischen Lösung von $^1/_{40}$ des Gewichtes der angewandten Säuremenge, also von 0,05 gr Magnesiumacetates gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, die im Filtrat gebildete geringe Menge Essigsäure durch etwas Ammoniak abgestumpft und diese Fällung in der gleichen Weise so oft wiederholt, bis kein Niederschlag mehr erhalten wurde. Von den einzelnen Fällungen, deren ich 8 erhielt, wurden die Fettsäuren abgeschieden und ihr Schmelzpunkt sowie ihr mittleres Molekulargewicht durch Filtration bestimmt.

Die Fettsäuren der Fraktionen I und II wurden, da sie so ziemlich den gleichen Schmelzpunkt aufwiesen, vereinigt und das Molekulargewicht erst nach ihrer Vereinigung bestimmt. Die folgende Tabelle gibt eine genaue Darstellung des Verhaltens der einzelnen Fraktionen:

Tabelle X.

Fällung.	I.	II.	III.	IV.
Gewicht der Fällung.	0,0686 gr,	0,0416 gr,	0,0684 gr,	0,2328 gr
Schmelzpunkt C°	37°	36,5°	34°	30°
Molekulargewicht	237,14		227,24	175,6

Fällung.	V.	VI.	VII.	VIII.
Gewicht der Fällung.	0,0548 gr,	0,1370 gr,	0,1437 gr,	0,0912 gr
Schmelzpunkt C°.	32°	29°	29°	27°
Molekulargewicht.	220,8	226,9		—

Eine zweite Probe gab ähnliche Resultate, welche in Tabelle XI mitgeteilt seien.

Tabelle XI.

Fällung.	I a	II a	III a	IV a
Gewicht der Fällung.	0,1586 gr,	0,0568 gr,	0,0631 gr,	0,1647 gr
Schmelzpunkt C°.	37°	35°	32°	30°
Molekulargewicht.	238,4	230,1	226,7	205,8

Fällung	V a	VI a	VII a	VIII a
Gewicht der Fällung.	0,0481 gr,	0,1230 gr,	0,0857 gr,	0,0238 gr
Schmelzpunkt C°.	30°	33°	29°	—
Molekulargewicht.	205,8	222,4	—	—

Das Fällungsprodukt VIII war eine schmierige Masse von dem in der Tabelle angegebenen Gewicht und erst beim Aufstreichen auf Ton konnten wenige Krystalle erhalten werden, so dass für eine Molekulargewichtsbestimmung nicht genügend vorhanden war. Aus diesen Resultaten kann man schon mit einiger Sicherheit ersehen, dass Stearinsäure und auch Palmitinsäure in grösserer Menge im Palmkernfett nicht vorhanden sind; denn da bei dieser fraktionierten Fällung die höchstmolekularen Fettsäuren zuerst ausfallen, müssten die Schmelzpunkte sowie auch die Molekulargewichte wenigstens der beiden ersten Fraktionen bedeutend höher liegen.

Es wurden nun zunächst aus den durch Bestimmung von Molekulargewicht erhaltenen Seifenlösungen die Fettsäuren wieder abgeschieden und die Fraktionen I, II, Ia und IIa mitsammen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Desgleichen wurden die Fraktionen III, IV, V, IIIa, IVa, Va, VIa und die Fraktionen VI, VII, VIIa vereinigt.

Beim Umkrystallisieren schied sich aus den Fraktionen I + II + Ia + IIa nach einiger Zeit eine körnige Krystallmasse aus, wie ich sie öfters bei meinen Versuchen mit Myristinsäure beobachtet hatte. Unter dem Mikroskop betrachtet erwiesen sie sich als äusserst feine zusammengeballte

Blättchen. Diese Krystallblättchen wurden abfiltriert, auf Tonteller abgepresst und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag bei 51°, der der Myristinräure liegt bei 53,8°. Das Molekulargewicht bestimmt durch Titration ergab 229,1, ein Wert, der mit dem der Myristinsäure (228,2) gut übereinstimmt. Bei nochmaligem Umkrystallisieren wurde denn auch reine Myristinsäure vom Schmelzpunkt 53° erhalten.

Aus der Mischung der zweiten Fraktionen III + IV + V + IIIa + IVa + Va + VIa, erhielt ich eine Säure, die in Blättchen krystallisierte, die bei 40° schmolz und in Alkohol sehr leicht löslich war. Da Laurinsäure einen Schmelzpunkt von 43,6° hat, so war anzunehmen, dass hier diese Säure durch andere geringe Beimengungen verunreinigt vorlag. Eine weitere Umkrystallisation dieser Substanz aus Alkohol lieferte denn auch feine Nädelchen, welche einen Schmelzpunkt von 43,5° hatten, der mit dem der reinen Laurinsäure (43,6°) nahezu übereinstimmt. Um das mittlere Molekulargewicht zu bestimmen, war die Menge zu gering. Die abgeschiedene Säure zeigte aber auch den der Laurinsäure charakteristischen Geruch.

Aus den dritten Fraktionen VI + VII + VIIa konnte ich ohne weiteres keine Krystallisation erhalten. Nach Abdampfen des Alkohols zeigte sich eine ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur jedoch im Flüssigkeitszustande verharrte. Das mittlere Molekulargewicht der Säuren dieser drei Fraktionen ergab 294,4. Wahrscheinlich lag hier ein Teil der ungesättigten Säuren vor.

Die Resultate, die sich bei dem Heintz'schen Verfahren ergaben, weichen von denen Oudemans, der ebenfalls diese fraktionierte Fällung anwandte, beträchtlich ab. Schon die Schmelzpunkte, der aus den einzelnen Fraktionen abgeschiedenen Säuren liegen bei ihm viel höher; ich führe sie hier vergleichshalber an:

Tabelle XII

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Erhaltene Resultate	37°	36,5°	34°	30°	32°	29°	29°	27°
Oudemans Resultate	63°	52°	51°	53°	52°	50°	49°	46°

Er vereinigte die Säuren seiner Fraktionen I—V und es gelang ihm darin Palmitinsäure nachzuweisen. Myristinsäure vermochte er nicht aufzufinden. Er führt in seiner Arbeit an: „Jedesmal wenn ich eine Säure, die unter 62° schmolz, von neuem nach der Methode von Heintz behandelte, stiess ich auf Palmitinsäure und Laurinsäure. Wenn im Palmkernfett Trimyristin vorkommt, so ist es gewiss doch nur in geringer Menge darin vorhanden."

Nun konnte ich gerade in den Säuren der ersten Fraktionen von höhermolekularen Säuren eben nichts finden als Myristinsäure. Dieser Umstand bewog mich die nichtflüchtigen Säuren noch auf andere Art auf ihre qualitative Zusammensetzung zu prüfen. Ich benützte hierzu das im zweiten Teil dieser Arbeit näher geprüfte Verfahren von S. Fachini und W. Dorta[1]). 1 gr von dem gleichen Fettsäuregemisch wurde in 90 ccm Aceton vom Siedepunkte 55—56 gelöst, etwas Phenolphtalein hinzugegeben und die Lösung mit $n/_1$ Kalilauge titriert; dabei bildete sich ein flockiger Niederschlag, der nach Zufügen von 10 ccm Wasser und Erhitzen bis zum Sieden sich vollständig löste. Hierauf liess man die Lösung erkalten; es schieden sich weder bei 46° noch bei 30°—28° Spuren von Krystallen ab, was mit Sicherheit darauf zurückzuführen ist, dass eben keine Stearin- noch Palmitinsäure in nachweisbaren Mengen in dem Fette vorhanden ist. Beim langsamen Verdunsten des Acetons schied sich ein grobkörniger Niederschlag ab, dessen Säure bei 43° schmolz. Ihr mittleres Molekulargewicht bestimmt durch Titration betrug 242,7. Nach Bestimmung des Molekular-

[1]) Siehe Seite 36

gewichtes wurde der Alkohol vertrieben, die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurde eine Säure vom Schmelzpunkt 53° und vom Molekulargewichte 229,4 erhalten, Werte, die mit denen der Myristinsäure (53°, 228,2) gut übereinstimmen. Die filtrierte Acetonlösung wurde wieder stehen gelassen. Es schied sich noch eine ziemliche Menge Kaliumsalz aus, welches auf gleiche Weise wie das Obige verarbeitet wurde. Der Schmelzpunkt der hieraus gewonnenen und gereinigten Fettsäuren war 40°, ihr Molekulargewicht 258,8 etwas grösser als das der Palmitinsäure. Die festen Säuren wurden aus der Seifenlösung wiederum abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Es konnte jedoch keine Palmitinsäure nachgewiesen werden. Die erste Krystallisation lieferte nämlich einen Schmelzpunkt von 43,5°, entsprach also dem der Laurinsäure, die zweite Krystallisation schmolz bei 50,5°, bestand also wahrscheinlich aus Myristinsäure, die mit wenig Laurinsäure verunreinigt war. Das Molekulargewicht konnte ich hiebei wegen der geringen Ausbeuten, die ich erhielt, nicht bestimmen. Ich untersuchte daher eine zweite Probe und zwar wandte ich hierbei die doppelte Menge Fettsäuren an. Auch aus dieser Acetonlösung schieden sich weder bei 46° noch bei 30°—28° Krystalle aus. Ueber Nacht hatte sich bei Zimmertemperatur ein flockiger Niederschlag abgeschieden; er wurde abfiltriert, mit kleinen Mengen Aceton ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Es hatten sich 0,3256 gr Kalisalze abgeschieden. Der Schmelzpunkt der hieraus gewonnenen freien Fettsäuren betrug 36°, ihr Molekulargewicht 262,9. Die Seife wurde nach Verjagen des Alkohols wieder mit Schwefelsäure zersetzt und die Fettsäuren aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystallisation ergab zuerst wieder einen körnigen Niederschlag. Er wurde abfiltriert, auf Ton gestrichen und im Exsiccator bei geringem Vacuum getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt, der bei 53,5° lag. Da genügende Menge

Substanz vorhanden, konnte eine Molekulargewichtsbestimmung durch Titration ausgeführt werden. Es berechnete sich daraus zu 228,9, ein Wert, der genau mit dem der Myristinsäure übereinstimmt.

Die Säuren der zweiten Menge des Niederschlages, der sich in Flocken, die aus Nädelchen zusammengesetzt waren, abschied, lieferten einen Schmelzpunkt von 30 °. Ihr Molekulargewicht betrug 247,0. Aus Alkohol umkrystallisiert, lieferten sie eine Säure vom Schmelzpunkt 43,8°; das Molekulargewicht ergab 199,92. Es lag hier also unzweifelhaft Laurinsäure vor, welche einen Schmelzpunkt von 43,6° und ein Molekulargewicht von 200,19 hat. Es schied sich aus dem Filtrat der Acetonlösung noch eine geringe Menge Kalisalz fischschuppenartig aus, dessen Säuren einen Schmelzpunkt von 30° und ein Molekulargewicht von 223,5 hatten. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich keine Krystalle; es hatten sich hier neben wenig Laurinsäure wahrscheinlich die ungesättigten Fettsäuren angesammelt.

Nachdem nun festgestellt war, welche von den gesättigten Säuren im nichtflüchtigen Rückstand sich befanden, war nur noch die Frage zu beantworten, welche von den ungesättigten Fettsäuren im Palmkernfett vorhanden sind. Der niederen Jodzahl und der Verwandtschaft mit dem Kokosfett nach zu schliessen, ist nur die Oelsäure vorhanden. Auch hier wandte ich der Genauigkeit wegen zwei verschiedene Methoden an, die Bleimethode und die Baryumsalzmethode von Farnsteiner[1]).

1 gr der nichtflüchtigen Fettsäure wurde verseift, die Seife in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure neutralisiert und die Bleisalze heiss mittels einer 10%igen Bleiacetatlösung gefällt. Die an den Gefässwänden haftenden Bleiseifen wurden mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, mittels Filtrierpapier die letzten noch anhaftenden Wasserteilchen entfernt und dann mit Aether am Rückflusskühler

[1]) Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899. 1.

ausgezogen. Die in den Aether übergehenden Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren wurden im Scheidetrichter mit Salzsäure zersetzt und die ätherische Schicht vom Bleichlorid getrennt; die Aetherlösung wurde getrocknet, der Aether abdestilliert. Ich erhielt etwa 0,2 gr ungesättigte Säuren. Um sie näher zu charakterisieren, bestimmte ich die Jodzahl nach Hübl, welche einen Wert von 90,13 ergab. Diese Zahl weist mit Sicherheit auf die Oelsäure hin, deren Jodzahl 90,1 beträgt und es kann indessen höchst wahrscheinlich angenommen werden, dass von den ungesättigten Säuren sich nur die Oelsäure im Palmkernfett befindet.

Um zu sehen, ob keine andere ungesättigte Säure, wenn auch nur spurenweise, vorhanden ist, wurde noch folgender Versuch angewandt.

1 gr der Fettsäuren wurde verseift, die Seife in Wasser gelöst und durch Baryumchlorid die Barytseifen ausgefällt; die Salze wurden abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet und mit einem Gemisch von 95% Benzol und 5% 95%igen Alkohol behandelt. Nach Farnsteiner gehen dann die Salze der Linol- und Linolensäure in Lösung, während die Salze der Oelsäure und der anderen festen Säuren im Rückstande bleiben. Es wurde abfiltriert und das Filtrat verdampft. Ich erhielt jedoch keinen wägbaren Rückstand, ein Beweis, dass keine Linol- und Linolensäure im Fette vorhanden sind. Damit ist die qualitative Untersuchung der nichtflüchtigen Fettsäuren des Palmkernfettes abgeschlossen.

Es wurde festgestellt:

1) Die Abwesenheit der Stearin-, Palmitin- sowie der Linol- und Linolensäure.

2) Die Anwesenheit von Oelsäure, Myristin- und Laurinsäure.

Wenn Oudemans geringe Mengen Stearinsäure und eine grössere Menge Palmitinsäure im Palmkernfett nachweisen konnte, mag vielleicht daher rühren, dass diesem Forscher nur eine geringe Qualität des Fettes zu Gebote

stand und in diesem ungereinigten Fette sich vielleicht diese beiden Säuren finden, die im reinsten, zu Speisezwecken verwandten Oel nicht nachzuweisen sind. Auch im Kokosfett fanden Hehner und Mitchell[1]) 40 % Stearinsäure, Ubbelohde[2]) 0,99 % Stearinsäure, während Heiduschka-Pfizenmaier sowohl Stearinsäure als auch Palmitinsäure als Bestandteil des zu Speisezwecken dienenden Kokosfettes nicht angeben. Um nun zu sehen, ob im Kokosfett des Handels diese beiden Säuren sich finden, untersuchte ich den nichtflüchtigen Rückstand einer Probe Kokosfettes in der gleichen Weise wie den des Palmkernfettes nach der Heinz'schen Methode. Ich erhielt sechs Fraktionen, deren Verhalten aus Tabelle XIII ersichtlich ist.

Tabelle XIII.

Fällung	I	II	III	IV
Gewicht der Fällung	0,2134 gr,	0,1234 gr,	0,0513 gr,	0,0976 gr,
Schmelzpunkt C°	34°	34°	31°	29°
Molekulargewicht	241,6		232,2	215,8

Fällung	V	VI	VII
Gewicht der Fällung	0,1002 gr,	0,0421 gr,	0,0131 gr
Schmelzpunkt C°	29°	27°	—
Molekulargewicht	215,8	202,4	—

Mit der VII. Fraktion war wegen der ganz minimalen Menge Fettsäure, die sich daraus abschied, nichts anzufangen. Beim Umkrystallisieren der Fettsäuren der I + II Fraktion aus Alkohol schieden sich feine Krystallkörnchen ab. Sie wurden abfiltriert, auf Ton abgepresst und getrocknet. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure lag bei 52°, das Molekulargewicht ergab 227,9. Schmelzpunkt und Molekular-

[1]) König. Unters. d. Nahr.- und Genussm. III.
[2]) Ubbelohde. Handbuch der Fette und Oele II 388

gewicht stimmen mit den dazugehörigen Werten der Myristinsäure (Schmelzpunkt 53,8° Molekulargewicht 228,2) so ziemlich überein und es dürfte hier diese Säure vorgelegen haben. Aus dem Filtrat schied sich weiter eine Krystallmasse ab, die nicht einheitlich gewesen zu sein scheint, wie ihr Schmelzpunkt, der bei 47° lag und ihr Molekulargewicht, das sich zu 231,4 berechnete, bewiesen. Zum Filtrat gab ich noch ein wenig 96%igen Alkohol und liess langsam verdunsten. Nach zweitägigem Stehen hatten sich feine Nädelchen, von denen manche zu Büscheln vereinigt waren, abgeschieden. Den früheren Erfahrungen nach zu schliessen, war es Laurinsäure, was ihr Schmelzpunkt — er lag bei 43,5° — und das Molekulargewicht, das sich zu 200,1 berechnete, auch bestätigten. Palmitinsäure und Stearinsäure war also nicht vorhanden und es bestätigten sich hierdurch die Angaben Heiduschka-Pfizenmaiers. Es besteht jedoch auch hier die Möglichkeit, dass in nicht gereinigten Fetten geringe Mengen dieser Säuren vorhanden sind, aber die von mir untersuchten, dem Handel entnommenen und zu Speisezwecken dienenden Sorten enthielten Stearin- und Palmitinsäure nicht.

---

2. Quantitative Untersuchung.

Nachdem nun im vorhergehenden Teile nachgewiesen wurde, welche von den nichtflüchtigen Fettsäuren im Palmkernfette, das gerade in letzter Zeit infolge seiner Verwendung für Margarine in der Nahrungsmittelchemie so wichtig geworden, ist jetzt nunmehr festzustellen, in welcher Quantität sie sich in diesem Fette finden. Und zwar versuchte ich auf die im Folgenden angegebene Weise zu einem Gemisch zu gelangen, das dieselben physikalischen und chemischen Konstanten gibt, wie das Fettsäuregemisch des zur Untersuchung vorgelegenen Palmkernfettes. Mit Hilfe der sich leicht festzustellenden physikalischen und chemischen Konstanten und

der im ersten Teil dieser Arbeit angegebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung einzelner Fettsäuren, sowie der Erfahrungen über die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren, die Heiduschka und Pfizenmaier in ihrer Arbeit[1]) niederlegten, ist es mir tatsächlich gelungen, ein solches Gemisch zu erhalten und ich glaube auf diese Weise die Kenntnisse über die Zusammensetzung des Palmkernfettes wesentlich erweitert zu haben.

Es wurden zunächst nach dem kombinierten Verfahren von Arnold[2]) die Verseifungszahl, die Reichert-Meissl'sche Zahl und die Polenske'sche Zahl bestimmt. Im Anschluss an die Bestimmung der letzten beiden Werte wurden die Molekulargewichte der flüchtigen wasserlöslichen und der flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren nach Juckenack und Pasternack berechnet. Es wurden zu diesem Zwecke die Titrationsflüssigkeiten auf dem Wasserbade eingedampft und die erhaltenen Seifen drei Stunden bei 100° getrocknet. Da die Seifen, namentlich diejenigen der Polenske'schen Flüssigkeiten hartnäckig Wasser zurückhalten, so wurden während des Trocknens die Seifen öfters mit einem Glasstab zerdrückt und durcheinandergerührt; auf diese Weise, welche auch Arnold in einer neueren Arbeit[3]) vorschlägt, werden immer feine trockene Seifenpulver erhalten.

Nach Juckenack und Pasternack[4]) berechnet sich dann das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = \frac{(a - k \,.\, b) \,.\, 10 \,.\, 1000}{b}$$

---

[1]) Heiduschka-Pfizenmaier. Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette, München 1910.

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. X. 205.

[3]) Ebenda XXIII. 129

[4]) Ebenda VII. 202

Es bedeutet darin

a die gefundene Menge des fettsauren Salzes,
b die verbrauchten Kubikzentimeter $n/_{10}$ Kalilauge,
c das für je 1 ccm $n/_{10}$ KOH von dem Salz in Abzug zu bringende Gewicht.

In folgender Tabelle seien die erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle XIV.

Verseifungszahl	253,2	253,2	253,9
Reichert-Meissl'sche Zahl	6,6	6,5	6,7
Molekulargewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren	125,4	125,6	125,8
Polenske'sche Zahl	9,5	9,5	9,3
Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	186,4	186,2	186,8
Jodzahl nach Hübl	15,00	15,00	15,07
Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren bestimmt d. Titration	228,0	228,3	228,3

Die Zusammenstellung des Mittelwertes der gefundenen Resultate des untersuchten Palmkernfettes zeigt demnach folgendes Bild:

Verseifungszahl	253,4
Reichert-Meissl'sche Zahl	6,6
Polenske'sche Zahl	9,4
Durchschnittl. Molekulargew. der flüchtigen wasserlöslichen Säuren	125,6
Durchschnittl. Molekulargew. der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren	186,4

Durchschnittl. Molekulargew. der nichtflüchtigen Säuren	228,2
Jodzahl nach Hübl	15,02

Nach dieser Feststellung der Konstanten des Palmkernfettes soll jetzt gezeigt werden, wie mit Hilfe der erwähnten[1]) Untersuchungen und Ueberlegungen versucht wurde, die Zusammensetzung des Palmkernfettes zu ermitteln.

Zunächst wurden die Fettsäuren des nichtflüchtigen Destillationsrückstandes untersucht, der zurückbleibt, wenn die Reichert-Meissl'schen und Polenske'schen Säuren abdestilliert sind. Am leichtesten lässt sich dann die Oelsäure aus der Jodzahl berechnen. Die Anzahl Prozente Jod, welche die nichtflüchtigen Säuren des Palmkernfettes addierten, waren 16,0. Die Jodzahl der Oelsäure beträgt 90,1, bei 100% Oelsäure wäre die Jodzahl also 90,1. Bezeichnet man nun den Oelsäuregehalt mit x, so ist

$$100 : 90{,}1 = x : 16{,}0$$

woraus sich x zu 17,75 berechnet. Es wären infolgedessen 17,75% Oelsäure vorhanden. Die Zusammensetzung der nichtflüchtigen Fettsäuren des Fettes ist somit 17,75% Oelsäure und 82,25% andere nichtflüchtige Säuren.

Diese können in diesem Falle, wie im Vorhergehenden nachgewiesen wurde, nur aus Myristinsäure und Laurinsäure bestehen. Von diesen beiden Säuren wurde nun zunächst die Myristinsäure mittels der im ersten Teil[2]) dieser Arbeit angegebenen Bestimmungsmethode ermittelt.

1 gr der Fettsäuren wurde in 100 ccm Alkohol, der bei 0° mit Myristinsäure gesättigt war, durch Erwärmen auf dem Wasserbade aufgelöst und die Lösung über Nacht im Eise stehen gelassen. Am andern Morgen hatte sich am Boden des Gefässes eine dichte Schicht von einem feinkörnigen

[1]) Siehe Seite 52
[2]) Siehe Seite 20

Niederschlag gebildet. Die ausgeschiedene Säure wurde abfiltriert, in Alkohol gelöst, dieser verdampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt ergab 53,8°, das Molekulargewicht bestimmt (228,1) durch Titration. Es lag jedesmal reine Myristinsäure vor.

In Tabelle XV folgen die gefundenen Werte:

Tabelle XV.

Angewandte Fettsäuremenge.	Abgeschiedene Myristinsäure	Prozentuale Ausbeute.
1,2100 gr	0,2864 gr	23,66%
0,9342 gr	0,2160 gr	23,12%
1,1672 gr	0,2674 gr	22,88%
1,0160 gr	0,2582 gr	23,43%

Nimmt man den Mittelwert aus diesen Versuchen, so findet man einen Myristinsäuregehalt von 23,27%. Die 82,25% der nichtflüchtigen ölsäurefreien Fettsäuren setzen sich demnach zusammen aus 23,27% Myristinsäure und 58,98% Laurinsäure.

Die wahrscheinliche Zusammensetzung der nichtflüchtigen Fettsäuren des Palmkernfettes ist demnach folgende:

17,75% Oelsäure
23,27% Myristinsäure
58,98% Laurinsäure

Unter der Annahme, dass der bei der Bestimmung der R.-M. und P.-Z. verbleibende Rückstand nur aus Oelsäure, Myristinsäure und Laurinsäure besteht, können diese auch

auf rechnerische Weise ermittelt werden und zwar aus folgenden zwei Gleichungen:

$$x + y = 100 - O$$

$$\frac{x}{228} + \frac{y}{200} + \frac{O}{282} = \frac{100}{m}$$

wobei x den Gehalt an Myristinsäure
y den Gehalt an Laurinsäure
O den Gehalt an Oelsäure (17,75%)
m das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren (228,3)
228 das Molekulargewicht der Myristinsäre
200 das Molekulargewicht der Laurinsäure
282 das Molekulargewicht der Oelsäure bedeutet.

Aus diesen zwei Gleichungen berechnete sich x, das ist der Gehalt an Myristinsäure zu 25,52% und y, das ist der Gehalt an Laurinsäure zu 56,73%, Werte, die sich den oben gefundenen so ziemlich nähern.

Da es aber nichtflüchtige Säuren im strengen Sinne des Wortes nicht gibt, wie Heiduschka-Pfizenmaier[1]) näher untersuchten und da auch die Zeitdauer der Destillation bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Polenske'schen Zahl eine beschränkte ist, so bleibt im Destillationsrückstand stets ein Teil der flüchtigen Fettsäuren zurück; es kann daher auf diesem Wege eine quantitative Trennung der Fettsäuren nicht möglich sein. Selbst durch tagelanges Durchleiten von Wasserdampf kann eine vollständige Trennung nicht erreicht werden. So ergaben 5 gr des nichtflüchtigen Rückstandes des Palmkernfettes nach 14tägiger Wasserdampfdestillation eine Reichert-Meissl'sche Zahl von 0,6 und eine Polenske'sche Zahl von 5,5. Die flüchtigen wasserunlöslichen Säuren bestanden hier, wie die Untersuchung zeigte, zum

[1]) Heiduschka-Pfizenmaier. Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette 14 ff.

grossen Teil aus Laurinsäure. Um zu sehen, wieviel flüchtige Säuren beim nichtflüchtigen Rückstand bleiben, wurden 3 gr des nichtflüchtigen Rückstandes, wie sie von 5 gr Palmkernfett bei der Destillation nach Arnold hinterbleiben, der gleichen Destillation wieder unterworfen.

Es ergab sich für die Reichert-Meissl'sche Zahl ein Wert von 3,2, für die Polenske'sche Zahl ein Wert von 7,8. Das Molekulargewicht berechnete sich nach Juckenack und Pasternack für die Reichert-Meissl'schen Säuren zu 154,5, für die Polenske'schen Säuren zu 190,7.

3 gr eines Gemisches aus 17,75% Oelsäure, 23,27% Myristinsäure und 58,98% Laurinsäure, wie es sich für den nichtflüchtigen Rückstand berechnete, ergab bei der Destillation nach Arnold für die Reichert-Meissl'sche Zahl einen Wert von 1,4, für die Polenskesche Zahl von 6,1. Der besseren Uebersicht halber seien die beiden Analysenresultate hier zusammengestellt.

	Rückstand des Fettes.	Rückstand d. künstl. Mischung
Reichert-Meissl'sche Zahl	3,2	1,4
Polenske'sche Zahl	7,8	6,1

Bei der Vergleichung der Werte fällt die niedere Reichert-Meissl'sche Zahl bei der künstlichen Mischung auf. Der Wert für die Reichert-Meissl'sche Zahl des nichtflüchtigen Rückstandes des Fettes und sein ermitteltes Molekulargewicht weist, wie aus den Tabellen, die Heiduschka-Pfizenmaier[1]) aufstellten, auf die Anwesenheit von Caprylsäure hin. Die Gegenwart dieser Säure im nichtflüchtigen Rückstand lässt auch noch auf das Vorhandensein der weniger flüchtigen Caprinsäure schliessen.

Von den flüchtigen Säuren ist ausserdem noch Capronsäure in äusserst geringer Menge von Oudemans[2]) nachgewiesen worden.

[1]) Heiduschka-Pfizenmaier. Beiträge zur Analyse der Fette S. 14 und 15

[2]) Siehe Seite 42.

Um nun zur endgültigen Zusammensetzung des Palmkernfettes zu gelangen, waren noch folgende Berechnungen nötig.

Es galt zunächst diejenige Fettsäuremenge, die bei dem Arnold'schen Verfahren überdestilliert, festzustellen.

Die Reichert-Meissl'sche Zahl der wasserlöslichen Säuren betrug 6,6; ihr Molekulargewicht berechnete sich zu 125,8; die Menge der übergegangenen Säuren bei 5 gr angewandtem Fett beträgt

demnach $\frac{125{,}8 \cdot 6{,}6}{10000}$, bei 100 gr angewandtem Fett

$$\frac{125{,}8 \cdot 6{,}6 \cdot 100}{10000 \cdot 5} = 1{,}66.$$

Die Menge der flüchtigen wasserlöslichen Säuren beträgt 1,66%. Die Polenske'sche Zahl der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren betrug 9,5; ihr Molekulargewicht berechnete sich zu 186,4; die Menge der übergegangenen Säuren bei 5 gr Fett beträgt

demnach $\frac{186{,}4 \cdot 9{,}5}{10000}$, bei 100 gr angewandtem Fett

$$\frac{186{,}4 \cdot 9{,}5 \cdot 100}{10000 \cdot 5} = 3{,}54.$$

Die Menge der flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren ist also 3,54%. Die Gesamtmenge der bei der Destillation übergehenden Fettsäuren beträgt 5,20%, ein Wert, den auch Orla Jensen gefunden hat.

Um zu noch genaueren Werten zu gelangen, wurde nochmals die Menge der flüchtigen Säuren auf folgende Weise berechnet. Aus der Verseifungszahl des Fettes 253,1 berechnet sich nach der von Arnold[1]) aufgestellten Formel der

Säuregehalt = 1 — Verseifungszahl × 0,0002258

unseres Palmkernfettes zu 94,3%.

[1]) Zeitschr. f. Unters. von Nahr.- u. Genussm. X. 203.

Da nun bei diesen Untersuchungen nur die Fettsäuren in Betracht gezogen wurden und sich die Berechnungen auf eine Mischung von 100% Fettsäuren beziehen, so berechnete ich die Verseifungszahl eines solchen Gemisches von Fettsäuren des vorliegenden Palmkernfettes nach der Arnold'schen Formel

$$V = \frac{\text{Verseifungszahl des Fettes}}{1 - \text{Verseifungszahl des Fettes} \times 0{,}0002258}$$

zu 268,4. Dieser Wert bezeichnet die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren.

Das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen Säuren lässt sich aus folgenden Gleichungen berechnen.

$$\begin{aligned} \text{Es ist} \quad & 1{,}66 \,.\, 125{,}8 = 208{,}83 \\ \text{und} \quad & 3{,}54 \,.\, 186{,}4 = 659{,}86 \\ \hline & 5{,}20 \,.\, x = 868{,}69 \end{aligned}$$

Hieraus berechnet sich x zu 167,00. Das mittlere Molekulargewicht der gesamten flüchtigen Säuren ist 167,00. Ihre Verseifungszahl ergibt sich aus der Formel

$$M = \frac{56100}{V} \text{ zu } 335{,}9.$$

Aus dieser Verseifungszahl und derjenigen der nichtflüchtigen Säuren, die ebenfalls nach der obenstehenden Formel zu 245,7 gefunden wurde, lässt sich der Gehalt an flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren mit folgenden zwei von Arnold[1]) aufgestellten Gleichungen berechnen:

$$x + y = 100$$

$$335{,}9\,x + 245{,}7\,y = 100 \,.\, 268{,}4$$

wo x den Prozentgehalt an flüchtigen Säuren von der Verseifungszahl 335,9, y den Prozentgehalt an nichtflüchtigen

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahr.- und Genussm. X 288.

Säuren von der Verseifungszahl 245,7 bedeutet. Es ergab sich für x = 24,92, für y = 75,08, d. h. das Fettsäuregemisch besteht aus 24,92% flüchtigen Säuren und 75,08% nichtflüchtigen Säuren.

Es wurde nun auf Grund der durch diese Berechnungen erhaltenen Resultate und auf Grund der von Heiduschka-Pfizenmaier[1]) in ihrer bereits mehrfach erwähnten Arbeit aufgestellten Tabellen ein Fettsäuregemisch von folgender Zusammensetzung hergestellt:

16,72% Oelsäure
23,27% Myristinsäure
51,96% Laurinsäure
5,00% Caprinsäure
2,50% Caprylsäure
0,55% Capronsäure

Und zwar wurden entsprechend 5 gr Fett, 4,717 gr Fettsäuren angewandt. Diese Menge wurde der gleichen Destillation nach Arnold unterworfen und die gleichen Konstanten bestimmt wie beim ursprünglichen Fett.

In folgender Tabelle seien die Resultute angegeben:

Tabelle XVI.

Verseifungszahl	253,25	253,31
Reichert-Meissl'sche Zahl	6,6	6,6
Molekulargewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren	126,0	125,8
Polenske'sche Zahl	9,4	9,4
Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	186,2	186,8

[1]) Heiduschka-Pfizenmaier S. 14, 15, 40, 45.

In der folgenden Tabelle sind die Werte des natürlichen Fettes und die der künstlichen Mischung gegenübergestellt.

Tabelle XVII.

Die Werte des	natürlichen Fettes	der künstlichen Mischung
Verseifungszahl	253,1	253,3
Reichert-Meissl'sche Zahl	6,6	6,6
Molekulargewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren	125,8	126,0
Polenske'sche Zahl	9,5	9,4
Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	186,4	186,5

Beim Vergleich dieser Werte zeigt es sich, dass alle gefundenen Zahlen gut übereinstimmen und dass das künstliche Gemisch die gleichen Konstanten aufweist wie das natürliche Fett. Es ist demnach wohl anzunehmen, dass das untersuchte Palmkernfett eine ähnliche, wenn nicht die gleiche Zusammensetzung hat, wie sie hier mit Hilfe von Berechnungen und mit Hülfe einer Reihe analytischer Versuche festgestellt wurde.

Schluss und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich in folgende Schlußsätze zusammenfassen:

I. Untersuchungen über die quantitative Bestimmung einzelner Fettsäuren.

1. Die von Hehner und Mitchell angegebene Arbeitsweise zur quantitativen Bestimmung der Stearinsäure lässt sich mit Erfolg anwenden.

2. Auch Palmitinsäure und Myristinsäure lassen sich nach dieser Methode bestimmen, wenn schwerer lösliche Säuren nicht zugegen sind.

3. Palmitinsäure kann bei Gegenwart der schwerer löslichen Stearinsäure nicht bestimmt werden, da zu hohe Werte gefunden werden. Die Anwesenheit von Myristin-, Laurin-, Capron-, Caprin-, Capryl- und Oelsäure ist dagegen ohne wesentlichen Einfluss.

4. Myristinsäure liefert bei Gegenwart der Stearin- und Palmitinsäure, welche schwerer löslich sind zu hohe Werte. Das Vorhandensein von Laurin-, Capron-, Caprin-, Capryl- und Oelsäure ist auch hier ohne wesentlichen Einfluss.

5. Laurinsäure und Arachinsäure können nicht nach dieser Methode bestimmt werden; erstere wegen ihrer grossen Löslichkeit in Alkohol, letztere wegen der teilweise erfolgenden Veresterung beim Kochen mit Alkohol.

II. Kritik der angewandten Methoden.

1. Die quantitative Trennung der festen Fettsäuren mittels ihrer Lithiumsalze durch Alkohol von verschiedener Konzentration, wie sie Partheil und Ferié ausarbeiteten, ist vollkommen unbrauchbar. Auch in qualitativer Hinsicht liefert sie schlechte Resultate und kann daher bei der Untersuchung von Fetten nicht weiter in Betracht gezogen werden.

2. Die fraktionierte Fällung der Fettsäuren nach Heintz mittels Magnesiumacetates liefert gute Resultate. Es ist auch gelungen bei Gemischen von mehr als zwei Säuren die einzelnen Bestandteile mittels dieser Methode einwandfrei zu charakterisieren. Ist eine Säure jedoch in geringen Mengen (als 0,05 gr) in einem Gemisch vorhanden, so ist es nicht mehr möglich diese Säure zu identificieren; es kann jedoch ihre Gegenwart erkannt werden.

3. Das Gleiche gilt von der von Fachini und Dorta beschriebenen Methode.

III. Ueber die Zusammensetzung des Palmkernfettes.

1. Die nichtflüchtigen Säuren eines dem Handel entnommenen Palmkernfettes bestehen aus Oelsäure, Laurinsäure und Myristinsäure. Stearinsäure und Palmitinsäure sowie andere ungesättigte Säuren sind im Palmkernfette nicht vorhanden.

2. Die qualitative Untersuchung der nichtflüchtigen Fettsäuren eines im Handel befindlichen Kokosfettes ergab die Anwesenheit von Laurinsäure, Myristinsäure und Oelsäure. Palmitinsäure und Stearinsäure konnten nicht nachgewiesen und so die Angaben Heiduschka-Pfizenmaiers bestätigt werden.

3. Nach Feststellung einer Reihe chemischer Daten und unter Zuhilfenahme der von Heiduschka-Pfizenmaier veröffentlichten Erfahrungen über die Flüchtigkeit und Wasser-

löslichkeit der Fettsäuren war es möglich zu einem künstlichen Fettsäuregemisch zu gelangen, das dieselben chemischen und physikalischen Konstanten (Verseifungszahl, Reichert-Meissl'-sche Zahl, Polenske'sche Zahl, Molekulargewicht der einzelnen Fettsäuregruppen) zeigte, wie das natürliche Fettsäuregemisch eines diesen Untersuchungen zu Grunde gelegten Palmkernfettes.

Die Zusammensetzung dieses Fettsäuregemisches war folgende:

16,72% Oelsäure
23,27% Myristinsäure
51,96% Laurinsäure
5,00% Caprinsäure
2,50% Caprylsäure
0,55% Capronsäure.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	3
I. Ueber die Bestimmungsmethoden der nichtflüchtigen Fettsäuren	6
Theoretischer Teil	6
Bestimmungsmethoden der gesättigten Säuren	6
Bestimmungsmethoden der ungesättigten Säuren	10
Praktischer Teil	13
Ueber die quantitative Bestimmung einiger Fettsäuren nach Hehner und Mitchell	13
Bestimmung der Stearinsäure	13
Bestimmung der Palmitinsäure	15
Bestimmung der Palmitinsäure in Gemengen	19
Bestimmung der Myristinsäure	20
Bestimmung der Myristinsäure bei Gegenwart von Palmitin- und Stearinsäure	21
Bestimmung von Myristinsäure in Gemengen mit anderen Säuren	21
Bestimmung der Laurinsäure	22
Bestimmung der Arachinsäure	22
Ueber die Veresterung der Arachinsäure	23
II. Kritik der angewandten Methoden	25
1. Lithiummethode nach Partheil und Ferié	25
2. Fraktionierte Fällung nach Heintz	29
3. Acetonmethode nach Fachini und Dorta	36
III. Ueber die Zusammensetzung des Palmkernfettes	40
Gewinnung und Verwendung des Fettes	40
Literatur über die Zusammensetzung des Palmkernfettes	42
Qualitative Untersuchung der Fettsäuren	43
Untersuchung der Fettsäuren nach Heintz	44
Untersuchung der Fettsäuren nach Fachini-Dorta	47
Untersuchung der ungesättigten Fettsäuren	49
Ergebnis der qualitativen Untersuchung der Säuren	50

Seite

Qualitative Untersuchung der Fettsäuren des Kokosfettes 51
Ergebnis der Untersuchung 52
Quantitative Untersuchung der Säuren des Palmkernfettes 52
Die Konstanten des Fettes 54
Berechnung der Oelsäure 55
Bestimmung der Myristinsäure 55
Gehalt an Laurinsäure 56
Gehalt des Fettes an flüchtigen Säuren . . 61
Endgültige Zusammensetzung der Fettsäuren . 61
Vergleich der Konstanten des natürlichen Fettes mit den Konstanten der künstlichen Mischung 62
Schluss und Zusammenfassung 63

Lebenslauf.

Ich, Andreas Burger, bin geboren am 5. Juli 1888 zu Kempten im Allgäu als Sohn des Kaufmanns Sigmund Burger und seiner Ehefrau Babette. Ich besuchte in München Volks- und Mittelschule (Humanistisches Gymnasium). Im Herbst 1908 bezog ich die Ludwig-Maximilians-Universität München, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Neben fachwissenschaftlichen Vorlesungen hörte ich auch solche über Litteratur und Musikgeschichte. 1911 machte ich das chemische Verbandsexamen, 1912 die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Seit dem Wintersemester 1911 war ich mit einer wissenschaftlichen Arbeit „Studien über die nichtflüchtigen Fettsäuren und über die Zusammensetzung des Palmkernfettes“ beschäftigt.